



TITLE:

FePd合金の規則 - 不規則相変態に
及ぼす外部応力・磁場効果に関す
る研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

市坪, 哲

CITATION:

市坪, 哲. FePd合金の規則 - 不規則相変態に及ぼす外部応力・磁場効果
に関する研究. 京都大学, 2000, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2000-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3167327>

RIGHT:

博士学位申請論文

FePd合金の規則-不規則相変態に及ぼす
外部応力・磁場効果に関する研究

平成 12 年 3 月

市 坪 哲

目 次

第1章 序論

1-1 はじめに	1
1-2 相変態に及ぼす外場効果に関するこれまでの研究	
1-2 (1) 静水圧効果, 応力効果	2
1-2 (2) 磁場効果	3
1-3 弾性歪エネルギーが相変態に及ぼす影響	6
1-4 規則-不規則変態の統計熱力学的理論	
1-4 (1) 規則不規則相転移とは	9
1-4 (2) 長範囲規則度および短範囲規則度	9
1-4 (3) 原子間相互作用エネルギーと有効相互作用エネルギー	10
1-4 (4) Bragg-Williams近似法およびクラスター変分法	10
1-4 (5) 不規則相の不安定温度 (スピノーダル規則化温度)	12
1-5 FePd合金の規則-不規則変態および磁氣的性質	
1-5 (1) FePdの規則格子・不規則格子	14
1-5 (2) 規則化過程に関するこれまでの研究	15
1-5 (3) FePd合金をはじめとする $L1_0$ 型規則合金の磁氣的性質	16
1-6 研究動機および目的	18

第2章 FePd合金の弾性的性質および規則化初期におけるツイードパターン形成

2-1 はじめに	21
2-2 FePd合金の弾性率測定	
2-2 (1) 試料作製および熱処理	21
2-2 (2) 直方体共振法の測定原理と測定装置	22
2-2 (3) 解析方法	23
2-2 (4) 弾性率の測定結果	24
2-3 弾性理論におけるEshelbyの楕円体介在物の方法	
2-3 (1) はじめに	25
2-3 (2) eigen歪	25
2-3 (3) 異方性マトリクス中の回転楕円体介在物の弾性歪エネルギー	26
2-3 (4) 2つの内部応力場の弾性相互作用エネルギー	28
2-3 (5) 外力とeigen歪との相互作用	29
2-4 弾性歪エネルギー計算および結果	
2-4 (1) 弾性歪エネルギーおよび $L1_0$ 規則相粒子の方位および形状	29
2-4 (2) 規則斑点のストーリーから推算される $L1_0$ 規則相粒子のアスペクト比	31
2-4 (3) 弾性相互作用エネルギーおよび規則相粒子の配列パターン	33
2-4 (4) 外部応力が及ぼす配列パターンへの影響	35
2-5 結論	37
補遺 Colonnettiの定理	38

第3章 FePd合金の規則化過程に及ぼす外部応力効果

3-1 はじめに	39
3-2 圧縮応力下における熱処理	
3-2 (1) 規則相が安定な温度領域での圧縮応力下等温時効	39
3-2 (2) 不規則相安定の温度領域から規則相安定の温度領域までの圧縮下徐冷	40
3-3 4軸X線回折計による3種類のバリエーションの生成量の同定	
3-3 (1) はじめに	41
3-3 (2) 測定用試料の形状	41
3-3 (3) 4軸X線回折計	43
3-3 (4) 積分強度の測定と体積分率	44
3-4 規則相の生成率の評価法	
3-4 (1) マトリクス中の規則相の生成割合	45
3-4 (2) FePdの結晶構造因子	45
3-4 (3) 積分強度からの評価	47
3-4 (4) 積分強度の補正	49
3-5 3種類のバリエーションの体積分率の解析結果	
3-5 (1) [001] 方向に圧縮応力を負荷した場合の規則相の生成量とその配向度	55
3-5 (2) 応力効果の出現段階	59
3-5 (3) 双晶粗大化に及ぼす応力効果	61
3-5 (4) 応力下徐冷における結果	62
3-6 解析結果の考察	
3-6 (1) バリエーション生成における空間的な不均一性	66
3-6 (2) 等温時効における応力効果の温度依存性	67
3-6 (3) 相変態モードの相違と応力効果の出現段階	68
3-7 結論	69
補遺 試料結晶方位の装置への入力 (軸立て)	70

第4章 外部応力下におけるFePd合金のL1₀相の安定性および規則変態の速度論

4-1 はじめに	72
4-2 実験方法	
4-2 (1) 概要	73
4-2 (2) 試料作製と成形および圧縮用治具	74
4-2 (3) 電気抵抗測定	75
4-2 (4) 各種の測定における温度履歴	76
4-3 実験結果	
4-3 (1) 無応力における温度ヒステリシス (予備実験結果)	77
4-3 (2) 無応力・応力下における相転移温度の測定結果	79
4-3 (3) 温度ヒステリシスの測定結果	81
4-3 (4) 規則化速度の測定結果	81
4-4 結果の考察	

4-4 (1) 相転移温度に関して	84
4-4 (2) ヒステリシスに関して	84
4-4 (3) 規則化速度に関して	84
4-5 結論	85

第5章 FePd合金の規則化過程に及ぼす外部磁場効果

5-1 はじめに	86
5-2 実験方法	86
5-3 実験結果	
5-3 (1) 673Kにおける磁場中等温時効	88
5-3 (2) 793Kからの磁場中徐冷	90
5-4 磁気エネルギーの観点からの磁場効果	
5-4 (1) Zeemanエネルギーと結晶磁気異方性エネルギー	91
5-4 (2) 磁場下における磁化および磁気転移温度の変化	92
5-4 (3) 外部磁場下におけるGibbsおよびHelmholtzの自由エネルギー	96
5-4 (4) 核生成型の相変態における反磁場エネルギーの効果	98
5-5 結論	98
補遺 形状磁気異方性に関して	100

第6章 モンテカルロ法によるfcc / $L1_0$ 相転移のモデル計算

6-1 はじめに	101
6-2 モンテカルロ法を併用した配置の自由エネルギー計算法	102
6-3 fcc / $L1_0$ 規則-不規則相転移における自由エネルギー計算	
6-3 (1) モデル結晶とシミュレーション手順	104
6-3 (2) 外場がない状態での自由エネルギー計算	104
6-3 (3) 相転移温度と原子間相関	107
6-4 スピノーダル規則化温度の推定	108
6-5 応力下での転移温度および配置の自由エネルギー計算	111
6-6 結論	114
補遺 相転移温度の応力に関するClausius-Clapeyronの式の導出	115

第7章 外場下における $L1_0$ 規則相の核生成速度

7-1 はじめに	117
7-2 外場下における核生成速度比の変化	
7-2 (1) 化学的自由エネルギー変化	117
7-2 (2) 弾性歪エネルギー	118
7-2 (3) 核生成速度	119
7-2 (4) 界面エネルギー	119
7-2 (5) 核生成速度比に及ぼす外場効果	119
7-3 予想される単一バリエーション構造の形成メカニズム	122

第8章 正方歪を伴うfcc / $L1_0$ 相変態のTDGL方程式による組織形成シミュレーション

8-1 はじめに	125
8-2 Ginzburg-Landau自由エネルギーとTDGL方程式	126
8-3 fcc / $L1_0$ 相転移を記述するTDGL方程式	
8-3 (1) fcc / $L1_0$ 相転移のLandau型自由エネルギー関数	128
8-3 (2) 正方歪場の発展に伴う弾性歪エネルギー関数	130
8-3 (3) 弾性歪エネルギー項を含んだTDGL方程式	132
8-4 TDGL方程式の解法およびシミュレーション条件	133
8-5 シミュレーション結果	
8.5 (1) 単独に存在する規則相粒子の成長	135
8.5 (2) 外部応力がない状態における規則化過程	136
8.5 (3) 外部応力場下での規則化過程	140
8-6 考察	
8-6 (1) シミュレーション結果から	144
8-6 (2) 異なる視点から見た外場効果	146
8-7 結論	147
補遺1 : 歪エネルギーの微分に関して	149
補遺2 : 界面エネルギーと勾配係数の関係について	150
補遺3 : ランダム力の推定について	151

第9章 総括

謝辞	154
参考文献	155
発表論文リスト, 国際会議発表	159

第1章 序論

1-1 はじめに

望まれる性質を持つ材料を得る材料科学的方法は、大きく分けて2通りある。1つは、電子構造の立場からの材料設計である。合金材料やセラミクス材料の強度や展性・脆性、あるいは磁性、電気的物性などは、原理的にその電子構造に依存するので、合金元素の組み合わせあるいは第3元素添加の問題をあらかじめ第1原理計算により予測・理解するという量子化学的な材料設計が可能である。これは、薄膜材料などの自然には形成されない状態や多結晶バルク材料における粒界の力学特性などを理解する上でも有用となる。2つめは、材料組織レベルでの材料設計である。材料の機能特性・構造特性がその内部組織に強く依存するので、望まれる性質を持つ材料を得るためには、そのような組織を人為的に作り出せばよい。材料科学が古くから用いているのは、鋼の焼き入れなどに代表されるように、多くの非平衡状態を意図的に作り出して利用することである。最近の技術進歩により、平衡状態からのずれが格段に大きい非平衡状態を作りだすことができるようになり、液体急冷凝固法、気相急冷法等にみられるように組織制御の手法も広がりつつある。ここで、材料組織制御の一つの手段として、外場による相変態の制御が考えられる。外場をかけることにより、相変態過程を制御する技術（例えば、相変態の抑制・促進、変態温度の制御、異方的な組織を形成させる技術）は、今後の材料設計において重要な役割を果たさだろう。「経験と勘、試行錯誤を頼りにしてきた材料づくり」から、「インテリジェントでスマートな材料づくり」へ移行するためには、そのような組織制御の技術発展が重要な鍵を握ると考えられる。

材料組織を制御する技術は、相変態過程における組織形成メカニズムの物理的理解の上に確立されるものである。しかし、相変態において観察される様々な組織形態が計算機シミュレーションにより再現されるようになってきたのは、最近になってからである。つまり、相変態の動的過程に関する研究は緒についたばかりであり、特に1次相変態のダイナミクスに対する現象論的な理論体系は発展途上の段階である。上述の立場から、1次相転移であるFePd合金の規則-不規則相変態を対象とし、外場下での変態挙動を実験・理論的シミュレーションの両側面から研究した。相変態に及ぼす外場効果を定量的にまとめ、いかなる条件において、どのような組織が形成されるかを系統的に整理すること、および外場下での相変態挙動の研究を通して、通常の相変態に関する知見を演繹的に抽出することが本論文の大きな主題である。まず、§ 1-2から § 1-5において、これまでに行われた他の研究者による理論および実験的な研究を概観し、基礎的な事項について簡単に説明を施し、§ 1-6で本研究を遂行するにあたっての動機およびその目的を述べる。

1-2 相変態に及ぼす外場効果に関するこれまでの研究

温度, 圧力, 磁場, 電場などの外的条件の変化により相が変化することを相変態または相転移という。固相から固相における相変態は, 多くの場合, 結晶対称性あるいは物理量の対称性の変化を伴う。一般に高温相と低温相では高温相の方が原子配列・結晶構造などの対称性が高い。例えば, 規則-不規則相転移 (詳細は § 1-4 を参照) においては, 低温になるほど規則度は高くなる。この場合は, 不規則相の無秩序 (等方的) な原子配列に比べて, 原子がある特定の配列をするので, 異方的あるいは限定された原子配列という点で対称性が低い。また, 磁気相転移においても同様である。電子の軌道運動およびスピンの由来する小さな磁気モーメントをもつ原子磁石に, ハイゼンベルグの交換相互作用が働き, 磁気的秩序を形成する系がある。この系の温度を上げていくと, つまり結晶中の熱エネルギーが増加すると, そのような磁気的秩序を乱し, 無秩序化して配置のエントロピーが高い状態になる。そして, ある温度以上になると強磁性あるいは反強磁性から常磁性に転移する。つまり, 強磁性は磁気モーメントが一定方向に揃うので常磁性より低対称である。また, BaTiO_3 などの強誘電体は, 低温になると成分イオンが少しだけ変位 (構造相転移) して自発分極を生じるが, このとき, 結晶構造は高温相に比べて低対称の構造になる。このように相変態を起こす際に, 何らかの物理量あるいはその対称性が変化することを考慮すると, それに共役な外場をかけた場合の相変態挙動は興味深い。

固体から固体における相変態現象, 例えばマルテンサイト変態, 析出, スピノーダル分解, 規則化そして再結晶などにおいて, 外場の効果の研究は古くからなされてきている。特に, マルテンサイト変態に及ぼす外場効果においてはその研究成果は多く, 種々の結果が得られている。以下に, 静水圧, 外部応力および外部磁場効果に関するそれらの研究を簡単に紹介する。

1-2 (1) 静水圧効果, 応力効果

(i) マルテンサイト変態

Fe-Ni 系マルテンサイト変態において, 静水圧を加えていくとマルテンサイト変態温度 M_s が低下する現象がみられる [Partel and Cohen 53]。それは, マルテンサイト相は, オーステナイト母相よりも原子あるいは格子体積が大きいからである。つまり, ギブスの自由エネルギーにおける 外圧 \times 体積 の項が相平衡に寄与し, M_s 温度における変態の自由エネルギー変化 $\Delta G_{M_s} = G_A(M_s) - G_M(M_s)$ と (圧縮的な) 静水圧 P の下で変態が起こる温度 T における自由エネルギー差 $\Delta G_T = G_A(T) - G_M(T)$ との間に,

$$\Delta G_{M_s} = \Delta G_T - \varepsilon_0 P, \quad (1.1)$$

なる関係が成立する。ここで, ε_0 はマルテンサイト変態に伴う体積膨張である。同様に応力場の場合は,

$-\varepsilon_0 P$ が $-V\varepsilon_{ij}^*\sigma_{ij}$ におきかわる。ここで、 ε_{ij}^* は相変態歪であり、 V は体積である。

(ii) 時効析出

生成する相の結晶対称性の変化に着目して、一軸の引張応力や圧縮応力を負荷して相変態させると、組織の生成形態に変化が観察される。特に有名な実験事実は、Ni基超合金系の応力下におけるラフティング (rafting) 現象である [Tien and Copley 71]。この現象に対しては、弾性効果を考慮したモンテカルロ・シミュレーション [Gayda and Srolovitz 89, Laberge et al 95] などの速度論的な計算機シミュレーションにより、組織形成変化は再現されている。

また、Fe-N合金からの γ' の析出の際に引張応力を[001]方向に負荷すると、(001)面に平行に析出することが知られている [Tanaka et al 77, Sato et al 78]。さらに、核生成段階と成長段階でその効果の度合いを比較した場合、核生成段階で顕著であることがわかっている [Tanaka et al 77, Mori and Horie 74]。この実験事実に基づいて、Sauthoffは核生成比率に基づく解析を行った [Sauthoff 80]。実験で用いられた全ての組成において、核生成段階でその配向度は上昇することを示している。また、Al-Cu合金における応力負荷によるG.P.ゾーンの安定方向 [Eto et al. 78] に関する研究もある。

(iii) 規則-不規則変態

本研究と同様に、FePd, CuAu, CoPtなどのfcc / L1₀相変態における一軸応力負荷によるc軸配向の研究がある [Shimizu and Hashimoto 68, Shimizu and Horiuchi 70]。応力負荷により、外場方向へc軸が配向することが報告されている。しかし、これらの実験で用いた試料は多結晶であり、応力配向メカニズム解明はもちろんのこと、配向度、時効温度依存性や応力依存性などの定量的な評価はされていない。

1-2 (2) 磁場効果

(i) マルテンサイト変態

鉄系 (ferrous) の中でも特に鉄鋼マルテンサイト変態温度 M_s に及ぼす効果は古くから知られており [Krivoglaz and V. D. Sadovskiy 64, Sadovskiy et al. 67] Zeemanエネルギーの効果によるものとして説明されている。外部磁場 H の印加による変態温度の変化 ΔT は、Clausius-Clapeyron型の、

$$\Delta T = \frac{\Delta M_T H T_0}{q}, \quad (1.2)$$

で与えられる。ここで、 ΔM_T は磁場 H の下でマルテンサイト変態が起こる温度 T での母相オーステナイ

トとマルテンサイト相の飽和磁化の差, $\Delta M_T = M_T^M - M_T^A$, T_0 は両相の自由エネルギーが等しくなる温度 (いわゆる T_0 温度), そして q は変態潜熱である. 上式は鉄鋼のマルテンサイト変態の場合には良く適用できるが, Fe-Ni系やFe-Pt系のマルテンサイト変態にはあてはまらない. Kakeshitaらは, これらの系には, Zeemanエネルギー以外に, 高磁場帯磁率エネルギー, 強制体積磁歪による静水圧効果を考慮することが重要であること示し, KrivoglazとSadovskiyより正確な定式化を行った [Kakeshita et al. 85]. 磁場 H の下では, マルテンサイト変態温度 T は M_s より高温となり, 磁場が印加されていない状態での変態の自由エネルギー変化 $\Delta G_{Ms} = G_A(Ms) - G_M(Ms)$ が, 磁場 H , 温度 T の下で変態が起こるときの母相とマルテンサイト相の自由エネルギー差 $\Delta G_T = G_A(T) - G_M(T)$ との間に,

$$\Delta G_{Ms} = \Delta G_T + \Delta M_T H - \frac{1}{2} \chi_{h_T} H^2 + \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial H} \right) H \cdot B, \quad (1.3)$$

が満たされることを見いだした. χ_{h_T} はオーステナイト相の高磁場帯磁率であるので, 磁場 H の下でのオーステナイト相の磁化 $M_T^A(H)$ は $M_T^A(H) = \chi_{h_T} H$ で表わされる. すなわち, 右辺第3項の高磁場帯磁率エネルギーは $-(1/2) \chi_{h_T} H^2 = (1/2) \chi_{h_T} H^2 - M_T^A H$ であり, 磁場印加に伴う母相のギブス自由エネルギーの低下を意味するもので, Zeeman効果に相当する. また, ε_0 はマルテンサイト変態における体積膨張, ω は強制体積磁歪によるオーステナイト相の (膨張を正としたときの) 体積変化率, B は体積弾性率である. この右辺第4項は引張的な静水圧 $(\partial \omega / \partial H) H \cdot B$ の効果を示すもので, マルテンサイト相の安定化のため M_s 温度が上昇する.

また, 磁場下あるいは静水圧下でのマルテンサイト変態の研究において, Kakeshitaらにより興味深い結果が報告されている [Kakeshita et al. 97]. 元来, マルテンサイト変態の速度論においては, 非等温変態 (明確な転移温度 M_s をもち, 瞬間的に変態が完了するタイプ) と等温変態 (明確な転移温度 M_s をもたず, 潜伏期間を経た後に変態が徐々に起こるタイプ) の2つのタイプの変態に分類されていた. しかし, 等温変態のマルテンサイト合金に外部磁場をかけると, その変態プロセスは明確な M_s をもつ非等温変態に移行することが実験的に明らかとなり, 逆に非等温型合金に静水圧を負荷していくと, M_s をもたない等温型に移行することも確認された. すなわち, マルテンサイト変態には, 等温・非等温型の区別はないことが明らかとなった. このように, 外場効果の研究を通じて, 相変態の本質をも明らかにできる可能性がある.

Fe-Pd系 [Muto et al 87] や Ni_2MnGa [Ullakko et al. 97] などの熱弾性マルテンサイト変態においては, 異種バリエーションの双晶構造が形成されるが, これらに磁場を印加すると, Fig. 1.1 に示したように,

その方向に適したバリエントに再配列することが報告されている [土屋浩一 99]。マルテンサイト変態の場合、あるバリエントから異なるバリエントへの変化は、双晶転位の移動による原子の連携移動により起こるので、その変化速度は非常に速く、外場に対する応答が速いのが特徴である。

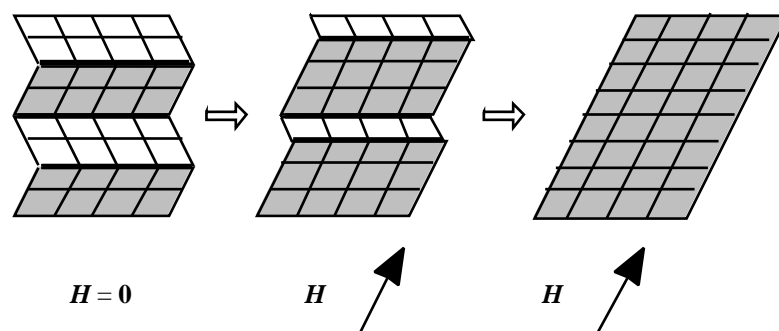


Fig. 1.1 Rearrangement of martensite variants under the magnetic field H .

(ii) スピノーダル分解

スピノーダル分解において、外部磁場を印加すると、磁場方向への相分解が抑制され、磁場方向に伸びた縦縞状組織が観察される [Iwama and Takeuchi 74, Belli and Mishra 81]。このような磁場方向への組成揺らぎの抑制は、反磁場による静磁エネルギーを減少させるために起こる [Cahn 63]。この効果は実用上も重要であり、Alnicoスピノーダル磁石の開発に応用された [岩間義郎 73]。

(iii) 規則-不規則変態

規則-不規則合金においては、 Ni_3Fe における磁界中冷却効果が良く知られている。これは、原子対双極子モーメントがその種類により差がある場合、磁場下で規則化させると、モーメントが大きい特定の原子対が優先的に磁場方向に沿って配列するために、磁気異方性が生じるという効果である。しかし、規則化が完了した場合は、原子配置が規則構造に従うので、そのような特定の原子対が特定方向に配列しないため、磁気異方性は失われる。

また、Fe-60at%Pd合金においては、薄片試料を用いた透過電子顕微鏡内でのポールピースによる磁場 (1T) 印加その場観察により、磁場方向に平行なc軸を有する規則相が他より圧倒的に優先生成することが報告されている [Ohshima 98]。これは、磁歪の効果によるものとされている。

(iv) 再結晶

Fe-Co合金やFe-3.25at%Siにおいては、磁場印加による磁歪の影響により再結晶の優先的な配向方位が存在することや [Watanabe et al. 90, Masahashi et al 98], 転位の運動が抑制されるために再結晶が抑制されるという実験事実などが報告されている [Watanabe et al. 90]. しかし、これらの原因は未だ明確ではない。

1-3 弾性歪エネルギーが相変態に及ぼす影響

相変態の際に生じる「結晶対称性あるいは膨張や収縮などによる格子定数の変化による歪」を変態歪 (eigen歪) というが、この変態歪により弾性歪エネルギーが生じる。相変態の転移温度、過程あるいは組織形態の形成には、化学的自由エネルギー以外に弾性歪エネルギーが大きく影響する。

スピノーダル分解の場合、化学スピノーダル線 (化学自由エネルギーのみの考察から相分解が起こると考えられる組成と温度の関係) と整合スピノーダル線 (実際にスピノーダル分解が起こると考えられる組成と温度の関係) とは一般に異なっており、その差はスピノーダル分解に伴って生じる弾性歪エネルギーによるものとされている [Cahn 64].

実験では、例えば、Fig. 1.2に示すように、Ni-Mo合金中に析出するNi₄Mo相は析出粒の形状が立方体に近い形であり、析出粒子がお互いに<100>方向に整列する傾向があることが知られている [Miyazaki and Doi 89]. これは、弾性的にやわらかい相 (Ni-rich相) が固い相 (Mo-rich相) を取り巻くように組織が形成されると、歪エネルギー的に安定であるからである。そのような組織 (Fig. 1.3) が形成されていく過程が、理論的モデル計算により説明されている [Nishimori and Onuki 91]. このことは、相分離においては、異なる相の弾性率の大きさの違いもまた、組織形成に重要であることを示唆している。Miyazaki, Koyamaは実在系の熱力学データベースから計算した自由エネルギーと局所濃度に依存する弾性率変化を考慮して計算した弾性エネルギーを用いて組織形成シミュレーションを行い、変調構造の形成、析出粒子サイズの均一化、析出粒子の分裂現象などの弾性拘束下において観察されるFeMo合金の組織形成過程を計算機シミュレーションにより導いた [Miyazaki and Koyama 96]. 以上のように、スピノーダル分解という同一の結晶構造への相変態であるにもかかわらず、組成が変化することによる (単純な球対称型の) 膨張あるいは収縮による弾性歪エネルギーの効果で、その組織形態は歪を考慮しない場合と全く異なるものになる。

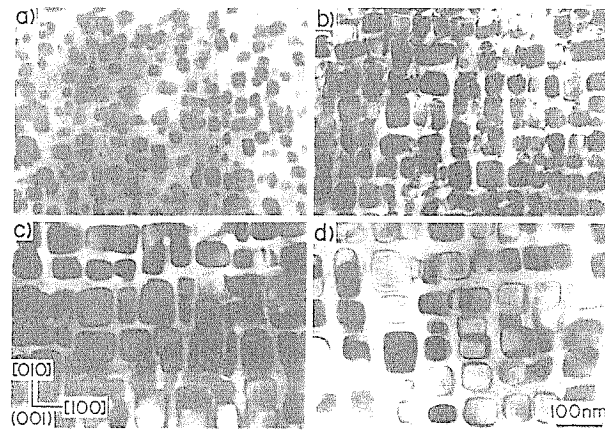


Fig. 1.2 Particle coarsening of Ni_4Mo precipitates with isothermal ageing at 973K.
[Miyazaki and Doi 89]

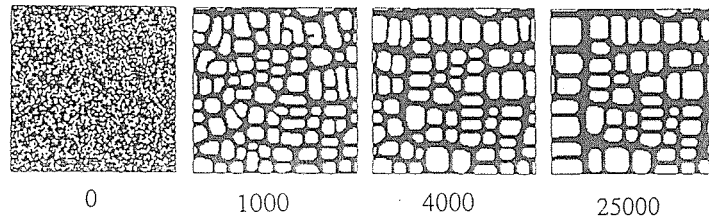


Fig. 1.3 Evolution patterns in the presence of elastic misfit in a cubic solids.
[Nishimori and Onuki 91]

次に、相変態に伴い格子の結晶対称性が変化する立方晶から正方晶への相変態に着目する。この場合の相変態歪は、正方形の歪（正方歪）である。観察される組織形態は、前述の球対称歪の場合とはかなり異なる。立方晶-正方晶相変態においては、変態の初期段階あるいは前駆現象として、ツイードパターン（Tweed Pattern, 詳細は § 1-5 を参照）と呼ばれる典型的な組織形態（実験的には、透過型電子顕微鏡で観察される $\{101\}$ 面に平行な歪場コントラスト）が形成される。このツイードパターンは、 FePd ($\text{fcc} / \text{L1}_0$) [Guschin and Berseneva 87, Zhang et al. 91, Cheong and Laughlin 93, Ohshima et al. 94], FePt ($\text{fcc} / \text{L1}_0$) [Zhang et al. 91], CuAu ($\text{fcc} / \text{L1}_0$) [Hirabayashi and Weissmann 62], Nb_3V ($\text{fcc} / \text{D0}_{22}$) [Tannar 68] などの合金において観察されている。また、マルテンサイト変態する Fe-30at\%Pd (fcc-fct) においても前駆現象として観察されている [Sugiyama et al. 86, Muto et al. 90a]。このようなツイードパターンが観察される系全体に共通していることは、立方構造から正方構造へ相変態するということである。 Fe-30at\%Pd に関しては系全体の変態の前に、微小 fct 相が生成することが、高分解能電子顕微鏡により観察されている [Muto et al. 90b]。ここで、典型的な FePd 合金の組織形成パターン [Zhang et al. 91] を Fig. 1.4 に示す。

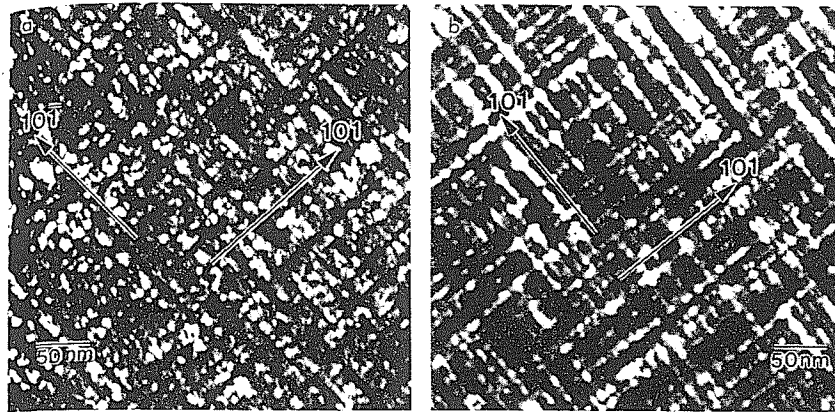


Fig. 1.4 Dark field micrograph from an FePd alloy aged for 3h at 723K. 'a' and 'b' show the different kinds of variants. [Zhang et al. 91]

弾性歪エネルギーを考慮した立方晶-正方晶相変態ダイナミクスの理論的シミュレーションとして, ChengやYamazakiによるものがある [Cheng 92, Yamazaki 98]. 簡単に, Yamazakiによるシミュレーション結果について紹介する. 1次相変態のダイナミクスを, Time-Dependent Ginzburg-Landau (TDGL) 方程式にもとづいてシミュレートした. 得られているパターンをFig. 1.5に示す. 相変態歪として正方歪を仮定すれば, ツイードおよび双晶構造の形成を再現できる. ここで重要な一つの結果は, ツイードパターンは低温での規則化 (スピノーダル規則化, § 1-4(5)を参照) において形成されると考えられているが, 核形成・成長の規則化においても, 弾性論の立場からは形成されるということである.

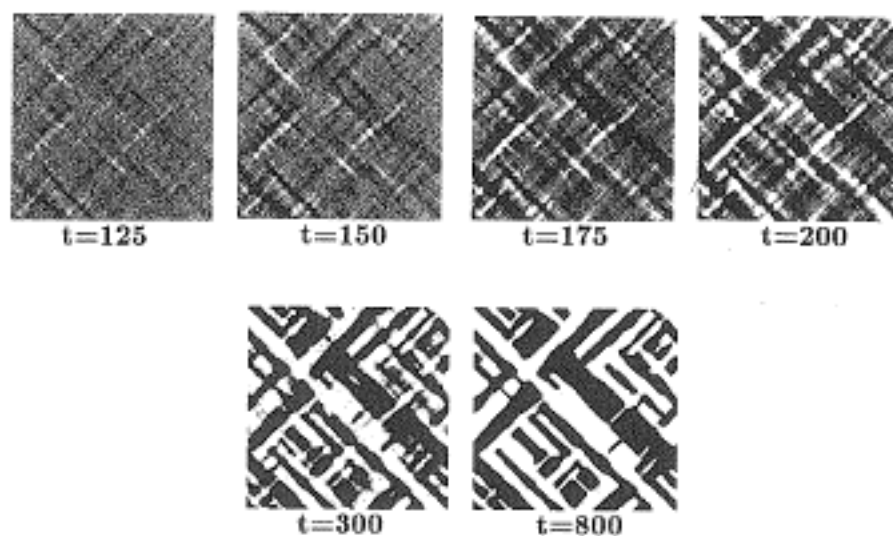


Fig. 1.5 Nucleation and growth of tetragonal domains as a function of time. [Yamazaki 98]

1-4 規則-不規則転移の統計熱力学的理論

1-4 (1) 規則-不規則相転移とは

相を構成する何種類かの原子は、ある決まった配列で並んだ構造をとる場合がある。この構造を一般に規則構造と呼び、1919年に初めてCu-Au合金系において規則構造の存在が提唱された [Tammann 19]。その後、多くの合金系において様々な種類の規則構造が発見された。規則構造を形成するのは、異種の金属原子が互いに隣り合う方が、同種の原子が隣り合う場合よりエネルギーが低いときである。近接原子間相互作用エネルギーによる基底状態の解析 (Ground State Analysis) により、第2近接および第1近接有効相互作用エネルギーの比と安定となる規則構造と組成の関係がRichardsらによって示されている [Richards and Cahn 71]。

低温の状態では、これらの原子は規則正しく配列しているが、高温になるとエントロピーが大きい状態が実現する。そして、ある温度近傍になると急激に配列の規則性が低下し、ついには長範囲的には全く無秩序な配列となる。このときの温度を規則-不規則転移温度といい、この相転移を規則-不規則相転移という。bcc / B2相転移を除いては、ほとんどの規則-不規則相転移は1次相転移である。

1-4 (2) 長範囲規則度および短範囲規則度

A, B原子からなる2元合金について考える。A原子の占めるべき格子を α 副格子、B原子の占めるべき格子を β 副格子とすると長範囲規則度 η は次のように定義される:

$$\eta = x_{A\alpha} - x_{A\beta} . \quad (1.4)$$

ここで、 $x_{A\alpha}$ と $x_{A\beta}$ は、それぞれ、ある α 副格子点および β 副格子点にA原子が存在する確率である。しかし、長範囲規則度は全領域の平均的な規則性を表わしたものであり、局所的な規則性を表現しない。そこで、副格子の原子の存在確率には依存しない最近接原子の配列状態をもとにした短範囲規則度 (SRO) ζ がBethelによって次のように定義されている:

$$\zeta = \frac{p - p_d}{p_o - p_d} . \quad (1.5)$$

ここで、 p は $zN/2$ 個の最近接原子対におけるA-B異種原子対の割合である。ここで、 N は全原子数、 z は配位数であり、 p_o および p_d はそれぞれ完全規則状態および完全不規則状態のときの p である。しかし、 ζ は η によって一義的に決まらない。例えば、 $\eta = 1$ の時は必ず $\zeta = 1$ であるが、 $\eta = 0$ のときに $\zeta = 0$ になるとは限らない。

1-4 (3) 原子間相互作用エネルギーと有効相互作用エネルギー

2種類の原子A, Bにから成る系が, 規則化傾向を示すか相分離傾向を示すかは, それらの原子間相互作用エネルギーの大小による. 第 i 近接格子点位置におけるA-A原子対, B-B原子対およびA-B原子対の原子間相互作用 エネルギーを, $\varepsilon_{AA}^{(i)}$, $\varepsilon_{BB}^{(i)}$ および $\varepsilon_{AB}^{(i)}$ とすると, 有効相互作用エネルギー $v^{(i)}$ は,

$$v^{(i)} = \frac{\varepsilon_{AA}^{(i)} + \varepsilon_{BB}^{(i)}}{2} - \varepsilon_{AB}^{(i)}, \quad (1.6)$$

で定義される. 2元合金が規則化あるいは相分離のいずれの傾向を示すかは, 主に第1近接有効相互作用エネルギー $v^{(1)}$ の正負によって決まる. $v^{(1)} > 0$ のときには規則化の傾向を示すが, この $v^{(1)}$ を規則化エネルギーという. 典型的な規則合金として知られるCuAu合金のレナード・ジョーンズ型のポテンシャルをFig. 1.6に示す. このポテンシャルは, 実験により測定された凝集エネルギーや格子定数を再現するように適当にフィットされたものである [クラスター変分法 (森北出版)]. 太い実線がCu-Au原子間ポテンシャル ε_{Au-Cu} , 実線がCu-CuおよびAu-Au原子間ポテンシャル ε_{Au-Au} および ε_{Cu-Cu} の平均である. 明らかに, ε_{Au-Cu} の結合が強く (深く) 規則化傾向が反映されている. 近年では, 経験的な諸物理量にポテンシャルをフィットする上記のような手法を用いずに, クラスター展開法 (Cluster Expansion Method, CEM) [Connolly and Williams 83] を用いて, これらの有効相互作用エネルギーを第1原理計算の結果から抽出することがなされている [Mohri et al. 91].

1-4 (4) Bragg-Williams近似法 (BWM) とクラスター変分法 (CVM)

自由エネルギーや相転移温度を計算するためには, 統計熱力学的な方法を用いる必要がある. その方法の代表的なものとして, Bragg-Williams近似法 (BWM) とクラスター変分法 (Cluster Variation Method, CVM) を以下に紹介する.

Helmholtz自由エネルギー $F = E - TS$ を用いて規則-不規則変態を論じるには, 規則度の変化に伴い内部エネルギー E , 配置のエントロピー S がどのように変化するかを考えればよい. 正則溶体近似 (Regular Solution Approximation) に基づいた最も基本的な理論的方法としてBragg-Williams近似法がある. この方法は, 長範囲規則度を媒介とし, 内部エネルギーと配置のエントロピーとの関係を求めるものである. fcc構造からL1₀構造への規則変態について, BWMを適用すると, L1₀構造をとる規則相の自由エネルギー F は, $v^{(1)}$ および長範囲規則度 η を用いて,

$$F(\eta) = -Nv^{(1)}\eta^2 + \frac{NkT}{2} \left[(1+\eta)\ln(1+\eta) + (1-\eta)\ln(1-\eta) \right], \quad (1.7)$$

で表される. ここで, N は格子点数である. 熱平衡状態では $F(\eta)$ が極小となるので, $\partial F(\eta) / \partial \eta = 0$ を解くと, 熱平衡状態として長範囲規則度 η が実現する温度 T は η の関数として,

$$T = \frac{4v^{(1)}\eta}{k \ln \left[(1 + \eta) / (1 - \eta) \right]}, \quad (1.8)$$

で与えられる. 上式を用いて, T に対して η をプロットすると2次相転移になることが示される (Fig. 1.7 を参照). 相転移温度 T_c で $\eta \rightarrow 0$ であるから, $\ln \left[(1 + \eta) / (1 - \eta) \right] \rightarrow 2\eta$ を用いると, $T_c = 2v^{(1)} / k$ なる関係が導出される.

しかし, $L1_0$ 型 CuAu 合金の X 線回折実験による規則度の温度変化測定から, fcc / $L1_0$ 相転移は1次相転移になることが報告されている [Roberts 54]. これは, 過去においては, 歪エネルギーの影響であることが示唆されていた [Kajitani and Cook 78]. しかし, 実験結果との不一致の本質的な理由は, BWM の近似度の低さ (理論的欠陥) によるものである. fcc 基の規則構造は, 三角格子や四面体格子からなるので, 完全規則状態においても異種原子が必ず最近接位置に存在するフラストレート構造をとるが, BWM ではこれを取り扱うことができないのが本質的な理由である. そして, このフラストレート効果を考慮することができる方法がクラスター変分法 (CVM) である [Kikuchi 51]. BWM では, 各々の原子が規則度 η に対応する確率でそれらの副格子上に一様分布すると仮定している点近似であるのに対し, CVM では, 基本クラスターとして格子点より大きなものを考え, クラスター濃度にしたがってそれらが分布すると考えるクラスター平均場近似である. 例えば, fcc 構造を扱う場合の最低基本クラスターは正四面体である (四面体近似).

四面体上の原子配置の確率を示す変数を z_{ijkl} で表わす. ここで, i, j, k, l は, 四面体上の格子点に存在する原子の種類である. 例えば不規則相の場合, z_{AAAA} , z_{ABBB} , z_{AABB} , z_{ABBB} および z_{BBBB} の5種類のクラスター変数が存在する. 1つの四面体のエネルギーを w_{ijkl} と表記すると, 1組のクラスター変数が $\{z_{ijkl}\}$ におけるグランドポテンシャル $\Omega = E - TS - N \sum_i \mu_i x_i$ は,

$$\Omega = N \sum_{i,j,k,l} w_{ijkl} z_{ijkl} - kT \ln \left\{ N! \left[\prod_{i,j} (N y_{ij})! \right]^6 \left[\prod_{i,j,k,l} (N z_{ijkl})! \right]^{-2} \left[\prod_i (N x_i)! \right]^{-5} \right\} - N \sum_i \mu_i x_i, \quad (1.9)$$

で与えられる [クラスター変分法 (森北出版)]. ここで, x_i および y_{ij} は構成元素の組成および対の組成である. グランドカノニカル集団で取り扱い, 熱平衡状態におけるクラスター分布は,

$$1 = \sum_i x_i = \sum_{i,j} y_{ij} = \sum_{i,j,k,l} z_{ijkl}, \quad (1.10)$$

を拘束条件として、グランドポテンシャル Ω の極小化 $d\Omega(z)/dz=0$ により求める。

この理論では、fcc / L1₀相転移は1次相転移となり、計算された規則度の温度依存性や状態図は実験を良く再現することが報告されている [Kikuchi and Sato 74, de Fontaine 79]. 最近接有効相互作用エネルギーのみを考慮したモデルにおけるfcc / L1₀相転移のBWMおよびCVMを用いた結果（長範囲規則度と自由エネルギーの温度変化）をFig. 1.7に示す。

長範囲規則度の温度変化は、BWMでは2次相転移を示すが、CVMでは明らかに1次相転移を示し、実験結果と定性的に一致する。相転移温度は $T_t^{\text{CVM}} = 0.946v^{(1)} / k$ となり、BWMによる温度 $T_t^{\text{BWM}} = 2v^{(1)} / k$ とはかなり異なる。状態図計算や長範囲規則度の温度依存性などの実験結果と比較すると、fcc / L1₀相転移において自由エネルギー計算を行う際は、CVM以上の近似度の高い計算が必要となる。

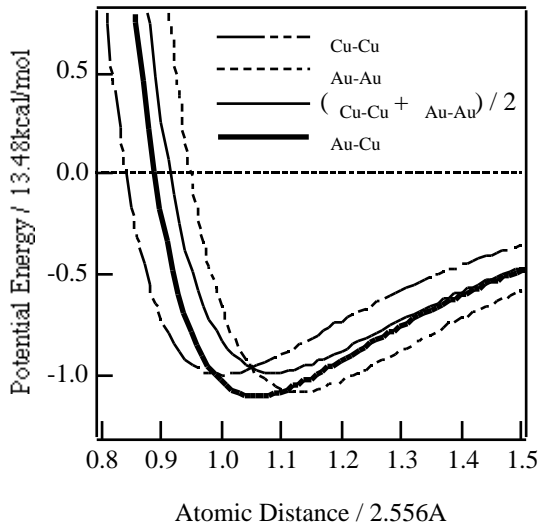


Fig. 1.6 Lennard-Jones type potential for Cu-Au alloy.

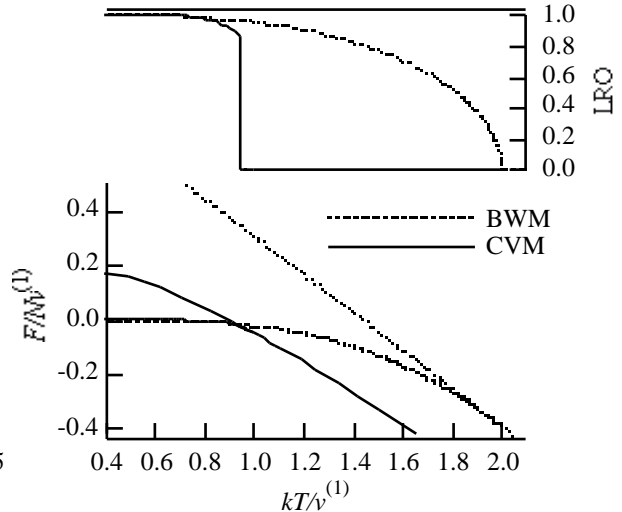


Fig. 1.7 LRO parameters and the free energies by the BWM and CVM.

1-4 (5) 不規則相の不安定温度 (スピノーダル規則化温度)

相転移温度 T_t は、自由エネルギー計算や相平衡・相安定性の議論において重要であるが、速度論を論じる際には、不規則相の不安定温度 T_0 も重要となる。規則-不規則変態の場合、この不安定温度 T_0 をスピノーダル規則化温度 (Spinodal ordering temperature) という [de Fontaine 75]. 典型的な1次相変態を示すランダウ型自由エネルギー (Fig. 1.8) を用いて、不安定温度 T_0 について簡単に説明する。縦軸は高温相 (不規則相) と低温相 (規則相) との自由エネルギー差 ΔF 、横軸はオーダーパラメータ (例えば、長

範囲規則度) η を示している。1次相変態であるので、転移温度 T_t ではオーダーパラメータは $\eta = 0$ と $\eta = \eta_t (\neq 0)$ の相が共存する。また、転移温度直下では高温相は準安定状態である。しかし、ある温度 T_0 より低温になると、自由エネルギーの極大が存在しなくなり、高温相は準安定ではなく不安定になる。この温度 T_0 が不安定温度であり、 T_0 温度では $(\partial^2 \Delta F / \partial \eta^2)_{\eta=0} = 0$ を満たす。

Fig. 1.8からわかるように、核生成・成長型の相変態が進行する温度領域は、 $T_0 < T < T_t$ である。しかし、 $T < T_0$ の温度範囲では、自由エネルギー極大が存在しないので、不規則相から規則相へ相変態する場合、熱揺らぎの助長を借りなくても、規則度は0から連続的に変化することができる。また、どの空間局所においても、このことが成立するので、空間的にも連続 (均一) に規則相は生成する。スピノーダル分解のように、熱揺らぎの助長がなくても連続的に自発的に相分解が起こる現象と似ていることから、この規則化はスピノーダル規則化とよばれる。Fig. 1.9は、2種類のバリエーションが存在する相変態において、相変態過程の違いによる組織形態の違いを示す模式図である。fcc / L1₀相変態におけるCuAu合金の実験では、Tanakaらにより、200回折ピークの分裂 (スプリット) 過程を高温X線回折装置を用いたその場測定することにより、スピノーダル温度が決定されている [Tanaka et al. 98]。

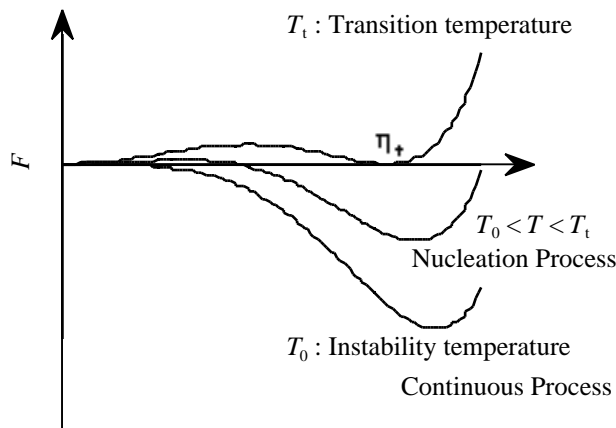


Fig. 1.8 Landau type thermodynamic potential for the first-order transition. T_t is the transition temperature and T_0 is the instability temperature of the disordered phase.

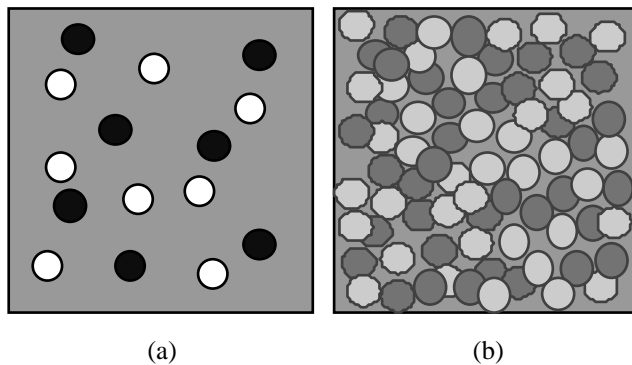


Fig. 1.9 Schematic figure indicating two types of order-disorder transformation process. (a) Nucleation and growth process at a temperature within $T_0 < T < T_t$ and (b) continuous process in spinodal ordering for $T < T_0$. The "black or dark" circles and "white or bright" circles indicate the different variants.

1-5 FePd合金の規則-不規則変態および磁氣的性質

1-5 (1) FePd合金の規則格子・不規則格子

Fe-Pd系には2種類の規則格子が存在し、1つは組成比が1対1近傍の $L1_0$ 型規則格子、もう1つは組成比が1対3近傍の $L1_2$ 型規則格子である。状態図の概略をFig. 1.10(a)に示す。Fe-50at%Pdの規則格子はFig. 1.10(b)に示すような軸比が1以下の $L1_0$ 型正方格子で、Fe原子層とPd原子層が[001]方向に交互に並んだ層状構造をとる。また、FePd合金は強磁性体であり、その容易磁化方向はc軸方向である。不規則相(高温相)はfcc格子である。fcc不規則格子においては、FePdの組成が50%であることから、その格子点には1/2の確率でFe原子あるいはPd原子が存在する。ここで、報告されているFePdの規則格子と不規則格子の格子定数(室温)をTable 1-Iに示す。

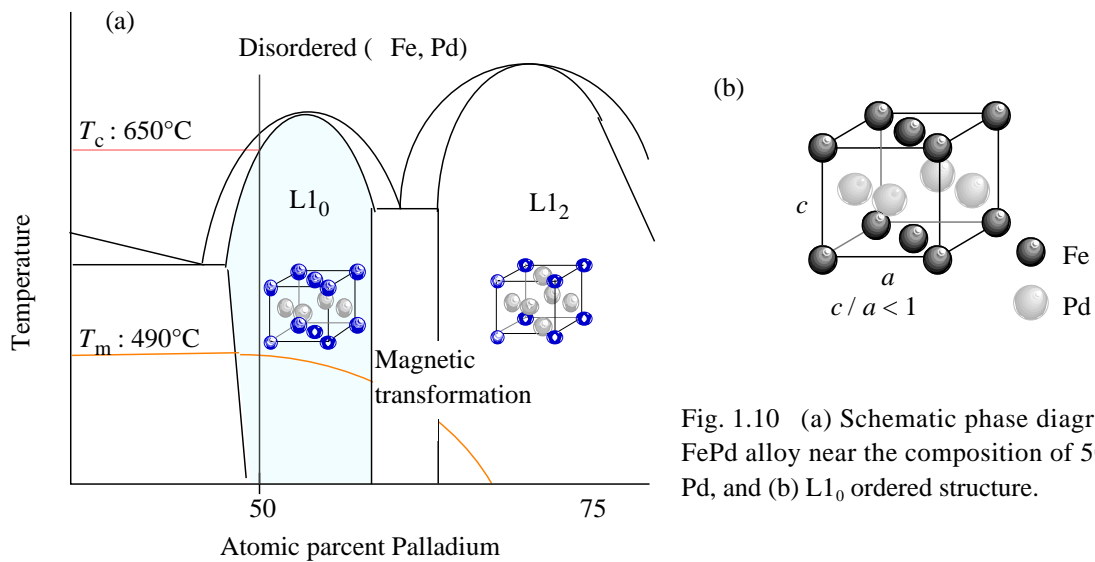


Fig. 1.10 (a) Schematic phase diagram of FePd alloy near the composition of 50 at% Pd, and (b) $L1_0$ ordered structure.

Table 1-I Lattice parameters of equiatomic FePd alloy.

Phase	Lattice constants / Å	c/a	Ref.
Disordered	3.805	—	Takezawa and Yokoyama 74
Ordered	$a = 3.852$ $c = 3.706$	0.962	
Disordered	3.835	—	Oshima et al. 94
Ordered	$a = 3.881$ $c = 3.748$	0.966	

1-5 (2) 規則化過程に関するこれまでの研究

FePdの規則化では、結晶構造はfcc立方晶から $L1_0$ 正方晶へとなり、結晶対称性は低くなる。新相の $L1_0$ 規則相は母相と整合生成することが透過電子顕微鏡回折図形によりわかっている。これは、母相と新相の格子定数がほとんど等しいからである。故に、 $L1_0$ 相の結晶軸は母相の3種類の $\langle 100 \rangle$ 方向にほぼ平行である。つまり、この変態ではFig. 1.11(a)に示すように、 $L1_0$ 規則相は、3種類の結晶学的なバリエーションから形成される。そして通常の外場がない規則化では、これらのバリエーションは等確率で生成する。

FePd合金の規則相は正方構造をとるので、単一バリエーションの規則相粒子が生成する際に正方歪場が形成されるが、これを緩和するために複雑な内部組織が形成される。以下に、その詳細 [Ohshima et al. 94, Sugiyama et al. 86, Muto et al. 90a, Muto et al. 90b] を示す。不規則相を凍結したFePd合金の試料を規則相領域内の温度で恒温時効する。この時、母相から正方晶 $L1_0$ 微小領域が生成し結晶内部に歪場が生じる。この規則化の初期段階において、Fig. 1.11(b)のようなツイードパターン (Tweed Pattern) と呼ばれる歪コントラストが、透過型電子顕微鏡により観察される。このパターンは、 $L1_0$ 規則相粒子間に弾性相互作用が働き、 $L1_0$ 規則相が特定の方向 (ほぼ $\langle 101 \rangle$ 方向) に沿って配列するために形成されるものと考えられている。更に時効を続け、不規則相が完全に規則相に相転移すると、 c 軸方位が90度異なる規則相バリエーションが共存する状態になる。これらのバリエーションは $\{101\}$ 双晶界面で整合するので内部応力状態にはならない。双晶界面の存在による界面エネルギーの上昇分よりも、弾性エネルギー低下の効果の方が大きく、結果として多くの双晶界面が存在する多重双晶構造を形成する。そして最終段階では、双晶の粗大化が起こり、双晶界面の数が減少する。このように、組織形態の形成においては弾性歪エネルギーの影響が非常に大きいことがわかる。

以上は、バルク試料における実験結果であるが、CheongとLaughlinは、FePdの多結晶薄片試料を用いて、規則化の透過電子顕微鏡その場観察を行い、規則相の3種類のバリエーションの体積分率の変化と組織の観察結果を報告している [Cheong and Laughlin 93]。これによると、最初に生成した3つのバリエーションの体積分率は規則化の進行にしたがって変化し、最終的には、各々の結晶粒には双晶は存在せず1つのバリエーション状態になる。このとき、薄片試料は曲がっており、試料形状の拘束力が弱い場合は、弾性相互作用の影響も少なく多重双晶構造を形成しないことが報告されている。

GushchinらはFePdの時効温度と規則相生成速度の関係を、変態に伴う電気抵抗変化を測定することにより調べた [Gushchin and Berseneva et al. 87]。Fig. 1.11 (c)に時効温度、時効時間および相変態率の関係、Time-Temperature-Transformation (TTT) 曲線、を示す。この曲線の形は、ある温度を境に低温側と高温側で規則相の生成が遅く、これらの境の温度である773-793K (500-520°C) で最も規則化が速い。このようにTTT曲線が典型的なCカーブを描くことから、FePdの規則化は核生成・成長過程を経て進行すると

報告している. 高温側では核生成・成長であることは間違いないが, 低温側では, § 1-4(5) で述べたように, スピノーダル規則化が起こる可能性がある. その場合でも, TTT曲線はCカーブになり得る.

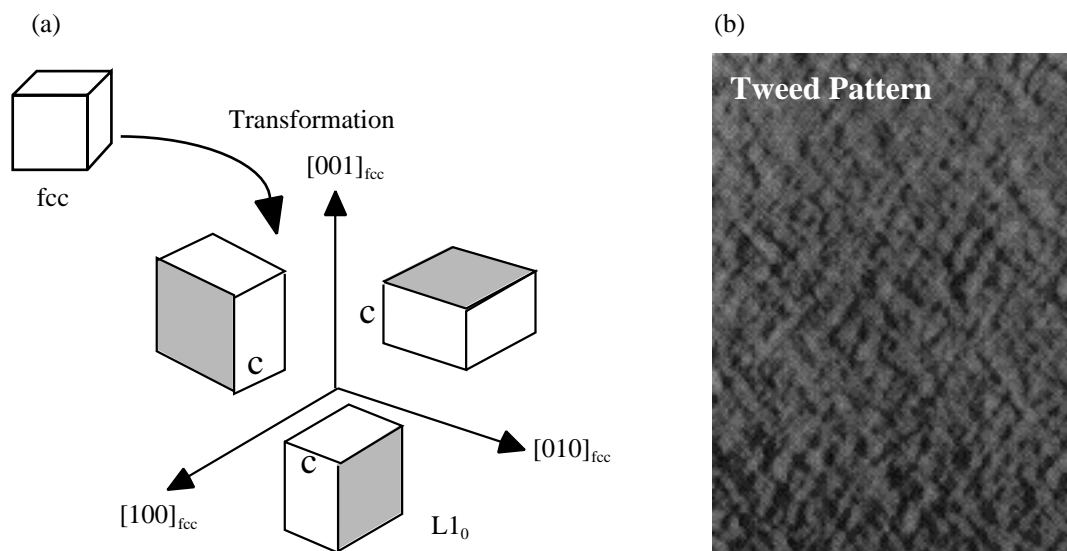
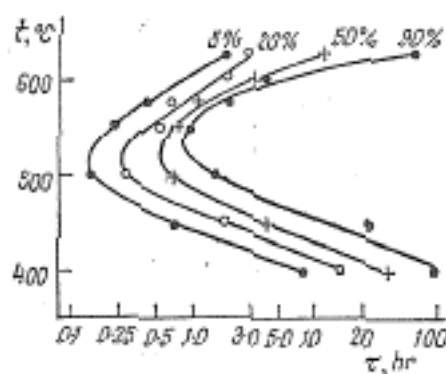


Fig. 1.11 (a) Three types of variants of tetragonal crystal in transformation from a cubic phase to a tetragonal phase, and (b) the typical morphology "Tweed Pattern" observed in the order-disorder transformation of Fe-55at%Pd alloy by the transmission electron microscopy (Ohshima et al. 94).



(c) Volume fraction of the ordered phase as a function of temperature and annealing time. [Guschin and Berseneva et al. 87]

1-5 (3) FePd合金をはじめとするL1₀型規則合金の磁氣的性質

FePdをはじめとするCoPt, FePt, MnAl (準安定相) などのL1₀型合金は, 高い1軸磁気異方性を示す強磁性体であり, その磁化容易軸はc軸方向に平行である. これらの物質が示す高い保磁力は, APBや多重双晶構造などの組織的な欠陥に支配されていることが報告されている [Klemmer et al. 95]. また, 特にFePtやCoPt合金などのPt基合金は, 短波長領域においてKerr回転角 θ_K が高いことから, 光磁気記録材料としても高い注目を集めている [Watanabe and Homma 98].

キュリー温度以下では自発磁化が生じるが、結晶中で自発磁化のとり方向によって磁性体の内部エネルギーは変化する。このエネルギーを磁気異方性エネルギーといい、 $L1_0$ 型規則合金の場合、 c 軸方向に磁化ベクトルが向くと磁気異方性エネルギーが最小となる。磁気異方性エネルギー E_{anis} は、

$$E_{\text{anis}} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \approx K_1 \sin^2 \theta, \quad (1.2.8)$$

と表され、 K_1 や K_2 を磁気異方性定数という。ここで、 θ は容易軸と磁化ベクトルとのなす角である。通常、 K_2 は K_1 に比べて小さく、FePdにおいては1000分の1程度である [Zhang and Soffa 92]。 $L1_0$ 型規則合金であるFePd, FePt, CoPt, MnAl合金の(室温における) 磁気異方性定数 K_1 、体積磁化 M_s 、異方性磁場 H_a [Klemmer et al. 95]、規則相および不規則相のキュリー温度 $T_m(o)$ および $T_m(d)$ をTable 1-IIに示す [Shimizu and Hashimoto 71]。また、磁気異方性定数は温度上昇にともない急激に減少する。Fe-50at%Pdのこれらの温度変化をFig. 1.12に示す [Yermakov and Maykov 90]。

Table 1-II Magnetic properties of the several $L1_0$ ordered alloys.

	K_1	M_s	H_a	T_m^o	T_m^d
	10^7erg/cc	emu/cc	kOe	K	K
FePd	1.8	1100	33	760	673
FePt	6.6	1140	116	750	523
CoPt	4.9	800	123	840	unknown
MnAl	1.7	560	69	650	unknown

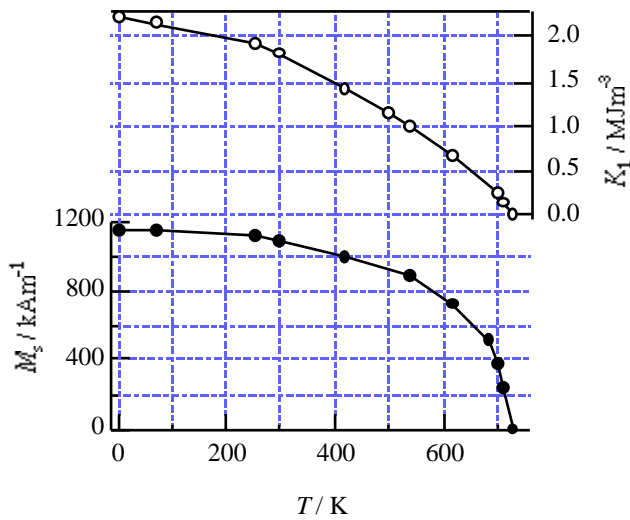


Fig. 1.12 Dependence of saturation magnetization I_s and magnetic anisotropy constant K_1 on temperature T of Fe-50at%Pd, which is redrawn from the previous reported data. (A. Ye Yermakov and V. V. Maykov 90).

1-6 研究動機および目的

材料の内部組織を人為的に変化させることにより、大きく異なった機能特性あるいは構造特性を得ることができる。しかしながら、自発的に安定に形成した材料組織は、その後の改良・制御が困難である場合が多い。例えば、FePd, FePt, CoPtなどの L_{10} 型規則合金は高保磁力磁性体であり、垂直磁気特性を示す磁気材料としても有用な機能特性を有するが、これら合金系は立方晶-正方晶構造相変態をするので、必ず変態歪を緩和するために多重双晶構造を形成する。この双晶構造は弾力的にも安定であり、通常の熱処理のみでは単一バリエーション構造の形成には至らない。このため、試料全体として単一c軸構造が形成されず、垂直磁気特性を低下させる結果となっている。しかし、Fig. 1.13に示されるような、スパッター法によりc軸方向を1方向に制御して作製したエピタキシャルなFePt (001) 薄膜は、高いエネルギー積 $30\text{MG} \cdot \text{Oe}$ を有する垂直磁化膜になることが報告されている [Watanabe and Homma 98]。また、垂直磁化膜であるので高密度記録材料として有望である。ここで、材料組織制御の一つの手段として、外場による相変態過程の制御が考えられる。異方的な機械、機能特性を得るためには、異方的な組織形成が必要となるが、磁場・応力場・電場などの方向性を有する外場下での相変態においては、このような組織が形成される可能性が高い。上述のことを例にとれば、スパッタ法ではなく、応力場や磁場などの外場下で双晶構造を含まない単一バリエーション構造が形成されるかが興味深い問題である。

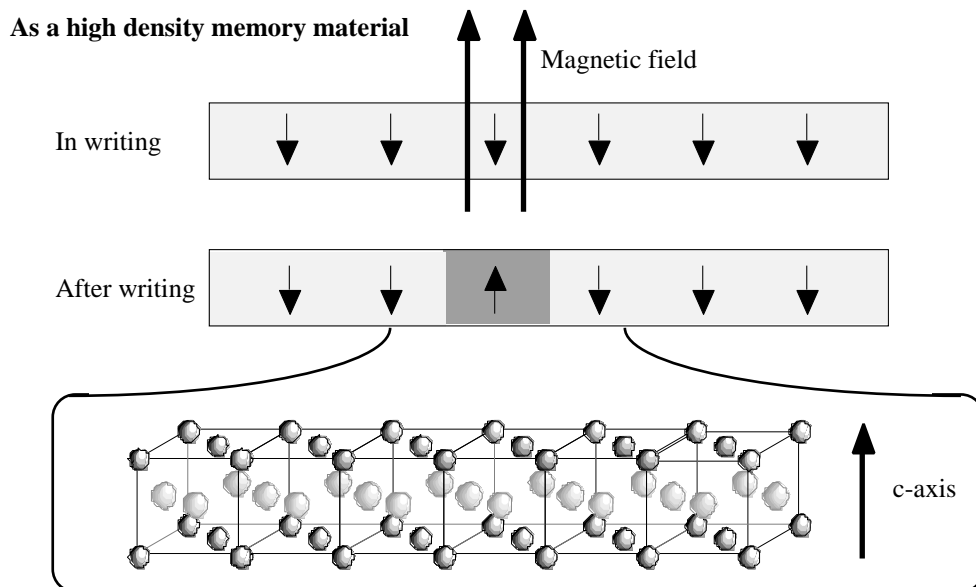


Fig. 1.13 Controlled L_{10} lattices with the c-axis in the same direction. The material with such a structure has a high potential as a high density memory material.

§ 1-2でも述べたように、相平衡あるいは相転移温度に及ぼす外場効果については多くの実験および理論的研究がなされ、自由エネルギー計算にもとづいた議論から、実験結果はかなりよく理解されている状況である [Partel and Cohen 53, Kakeshita et al. 97]. 組織制御という観点に立てば、有効な外場効果の発現のために着目すべきは相変態の動的過程である。しかし、外場下での組織形成においては、相変態のステージ別に分類した外場効果の発現に関する研究や速度論に踏み込んだ研究は少なく、実験的にも理論的にも未だ理解されていない部分が多い。相変態に及ぼす外場効果に関する研究は、相変態過程を通じた材料設計における指針を与えると考えられるので、物理的枠組みの中で外場効果を理解・整理することは重要である。本研究では、FePd合金をモデルケースとしてとりあげ、fcc / L1₀規則-不規則相変態過程に及ぼす外場効果について詳細に調べた。応力・磁場下における相変態挙動を調べ、その効果の発現条件を実験的に明らかにする。エネルギー平衡論および速度論的な観点から外場効果について議論する。すなわち、外場下での相変態ダイナミクスを実験的・理論的に理解することが本研究の目的である。

本論文の構成をFig. 1.14に示し、各章について簡単に説明する。外場効果を議論するにあたって、FePd合金の相変態の特徴(具体的には弾性的性質)をあらかじめ把握しておく必要がある。そこで第2章では、FePd合金で観察されるツイード構造の成因を、弾性論の立場から理解し、弾性相互作用と外場効果の競合について考察する。第3章から第5章において、応力や磁場が組織形態や相変態速度そして相転移温度に及ぼす効果を、X線解析、電子顕微鏡観察や電気抵抗測定などにより実験的に明らかにする。第6章では、外場効果を定量的に議論する上で不可欠な、化学的な自由エネルギーを計算する方法を示す。その方法をfcc / L1₀相変態に適用し、自由エネルギー計算を行うとともに、スピノーダル規則化温度の推定法ならびに相転移温度の外部応力依存性を示す。第7章では、弾性歪エネルギーや自由エネルギーなどの諸物理量を用いて、古典的核生成理論により外場下における核生成速度比を計算する。そして、以上の実験および計算結果を考察し、外場下での組織形成メカニズムを予想する。第8章において、時間依存のGinzburg-Landau (Time-Dependent Ginzburg-Landau, TDGL) 理論にもとづいて外場下での組織形成シミュレーションを行い、予想したメカニズムの妥当性を検討する。これらの実験および理論計算の結果を総括し、外場下での組織形成原理を理解する。

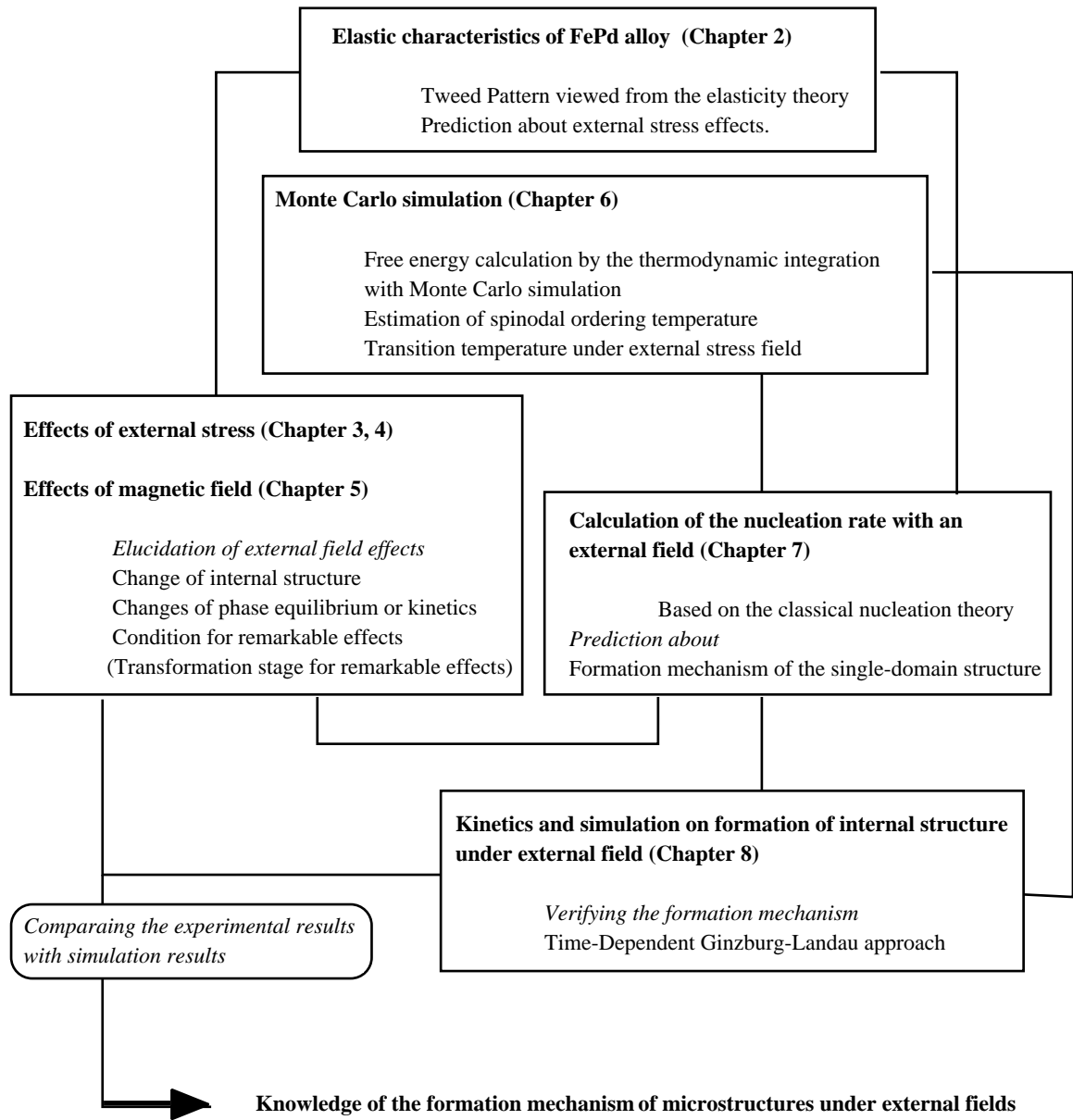


Fig. 1.14 Flow chart of this study.

第2章 FePd合金の弾性的性質および規則化初期段階 におけるツイードパターン形成

2-1 はじめに

等比組成近傍のFePd合金を高温で不規則化したのち急冷凍結し、規則相領域の温度（特に低温領域）で時効するとツイードパターンが観察される [Ohshima et al. 94]. ツイードパターンは、{101}面に平行な歪場コントラストであり、このような特徴的な方向をもったすじ模様が観察されるのは、生成する規則相ドメインが弾性的に相互作用をし、<101>方向に安定に配列するため、と考えられている。このドメインの規則的な配列を弾性論の観点から理解することを目的とする。また、外場効果を定量的に議論あるいはその効果の予測をする上で、弾性歪エネルギーや弾性相互作用の強さをあらかじめ計算しておくことは重要である。そこで、規則相ドメインの配列に及ぼす外場の影響を考察する。

FePd合金の不規則相の弾性率を、直方体共振法により低温領域と高温領域で測定した。測定した弾性率を用いて、fcc不規則相中に $L1_0$ 規則相が生成する際に生じる弾性歪エネルギーを計算した。

2-2 FePd合金の弾性率測定

2-2 (1) 試料作製および熱処理

純度99.9%の鉄を化学研磨液 (HF, H_2O , H_2O_2 の体積比が 3 : 6 : 50 の混合液) で酸化膜を除去した後、この純鉄と純度99.95%のパラジウムを、アルゴンガス雰囲気中でアーク溶解して、Fe-50at%Pdの合金を作製した。化学分析によればPd濃度は49.8at%であった。そしてこの合金を、Bridgman法により約6mm/hの速度でFePd単結晶を成長させた。Bridgman法による熱処理後は炉冷であるから、試料中には不規則相と規則相が混在する状態となる。故に、ここで単結晶と呼んでいるものは、規則相と不規則相が混在するもの、あるいは双晶界面を含んでいるものをさす。

弾性率測定に用いる試料は全ての面が{100}面に平行な単結晶の直方体形状の試料である。そこで、単結晶試料の結晶方位を、X線背面反射ラウエ法により決定し、全ての面が{100}面に平行な大きさ数mm角の直方体形状にマイクロカッターで切り出した。そして試料の表面を平面にするためにサンドペーパーまたはダイヤモンドペーストで研磨した。得られた試料の全ての面は、約0.5度以下で結晶方位の{100}面と一致していた。不規則相を得るため、直方体試料を真空 ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr) 封入後、不規則相が安定な領域である1273Kで約5-10h炉中にて焼鈍した後、約1023-1073Kまで炉冷してから、約253-263Kの飽和食塩水 (Brine) に焼き入れた。

2-2 (2) 直方体共振法の測定原理と測定装置

一般的に用いられる弾性率の測定方法は、超音波パルスエコー法であるが、この方法は解析が簡単である一方、精度よく測定するには、約10mm角程度の大きさの単結晶試料が必要であり、試料の準備が困難となる。また、測定原理上、圧電素子を試料に貼り付ける必要があるため、高温での測定においては特殊な工夫が必要となる。ところが、直方体共振法 [Yasuda and Koiwa 86, Tanaka et al. 90] では、解析がいくぶん困難となるが、試料の大きさが約1-5mm角程度と小さくて良く、また弾性率の温度依存性が容易に測定できるという利点がある。以下、直方体共振法の測定原理、解析方法などについて説明する。

一般に、一定の形状を持つ弾性体試料は、その形状、弾性率および密度により決定される固有振動数を持つ。外部からの励起振動数がこの固有振動数に一致すると弾性体試料は共振振動を起こす。直方体共振法は、この共振周波数を測定しそれをもとに弾性定数を決定する方法である。直方体共振法の測定装置の概略図をFig. 2.1に示す。2枚の圧電素子を用いて直方体状の試料を体対角線上で軽くはさむ。一方の圧電素子にシンセサイザーを用いてある周波数の信号を送ると、電気的振動が機械的振動に変換され、試料に振動を励起する。そしてもう一方の圧電素子で試料の振動を電気的振動に変換し、増幅器、検波器を通してオシロスコープでその振幅を測定する。このときシンセサイザーより送る信号の周波数を連続的に変化させると、試料の固有振動数と一致した所で大きなピークがみられ試料の共振周波数が測定できる。

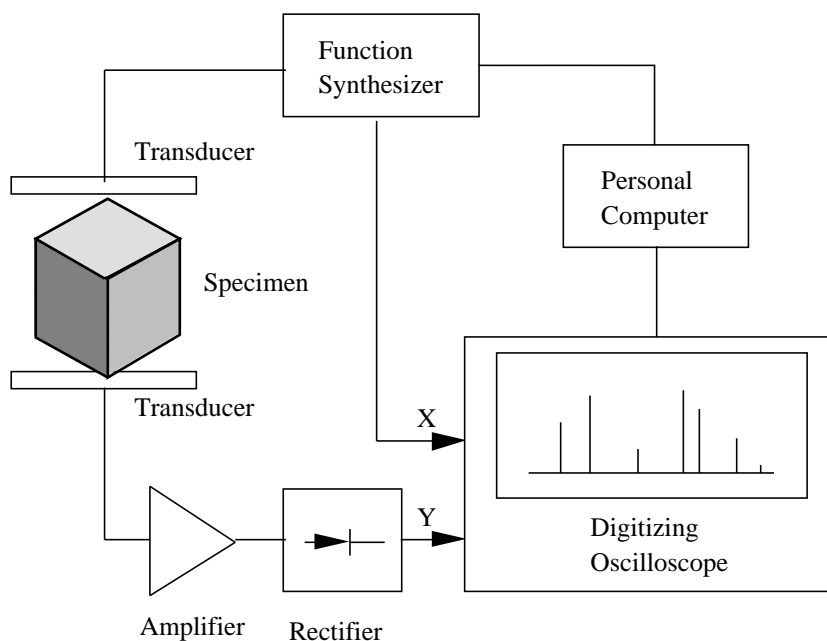


Fig. 2.1 Schematic figure of the instrument for rectangular parallelepiped resonance method.

2-2 (3) 解析方法

試料形状が直方体などのように簡単であれば、試料の弾性率の値を仮定し、測定される試料の寸法と密度を用いて固有振動数を数値計算により求めることができる。弾性体の自由振動は、ハミルトンの原理よりラグランジュアンが停留であることに対応している。Demarestは、自由振動理論において採用されていたフーリエ級数展開の代わりにルジャンドル関数を採用し、レイリーリッツ法とハミルトンの原理を用いることにより、立方体形状の試料の共振周波数をわずかな時間で精度良く計算する理論を確立した [Demarest Jr. 71]。さらにOhnoは、この理論を直方体形状の一般の結晶系試料に拡張した [Ohno 76]。固有振動数の計算はOhnoの方法に従って計算する。

弾性率の値は、共振周波数から直接求めることはできない。これは数学的には、マトリクス \tilde{C} （弾性率に相当）に関する線形方程式 $\tilde{C}x = fx$ の固有値 f （固有振動数に相当）がわかっていても、マトリクス \tilde{C} を求めることが出来ないことに対応している。そこで弾性率の値を適当に仮定し、その共振周波数を計算する。測定した共振周波数と比較し、一致するまで弾性率の値を変えながら試行錯誤を繰り返す。こうして一致したときの弾性率がその試料の弾性率と決定される。この一連の解析の流れをFig. 2.2に示す。収束の目安となる量は、実験値と計算値の偏差 S

$$S = \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_i^{\text{obs}} - f_i^{\text{cal}}}{f_i^{\text{cal}}} \right)^2, \quad (2.1)$$

である。ここで、 f_i^{obs} と f_i^{cal} は共振周波数の実験値と計算値である。まず偏差 S をある程度小さくする、およその弾性率の値を探す。次にDavidon-Fletcher-Powell (DFP) 法を用い、偏差 S が最小になるように弾性率の値を修正し、最終的に S が極小値に収束したときの値を試料の弾性率として決定する。

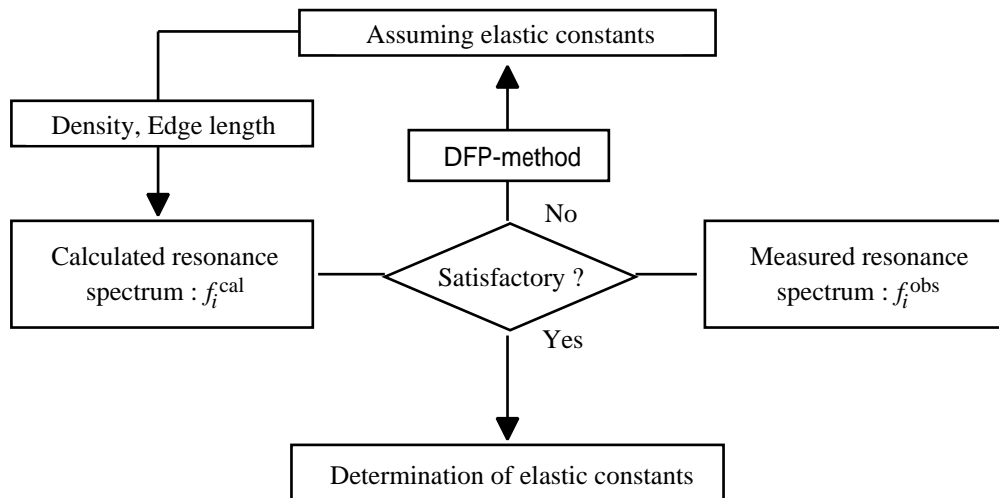


Fig. 2.2 Flow chart for determining elastic constants from the measured resonance spectrum.

2-2 (4) 弾性率の測定結果

FePdの不規則相の弾性率の解析に用いた試料のサイズは $2.990 \times 3.046 \times 3.115 \text{ mm}^3$ であり質量は 0.2735 g であった。これらの測定値から求めた密度は 9.643 gcm^{-3} であり、格子定数を 3.81 \AA とした場合の理論密度 9.747 gcm^{-3} と約1%程度しか異ならない。解析には、測定値を用いた。

FePdの不規則相はfcc立方構造であるので、独立な弾性率は c_{11} , c_{12} , c_{44} の3つである。Fig. 2.3(a)に c_{11} , c_{12} , c_{44} , (b)に $c' \left(= (c_{11} - c_{12}) / 2 \right)$ および異方性因子 $A \left(= c_{44} / c' \right)$ の温度依存性を示す。 c_{44} は比較的ばらつきが小さく低温測定の温度変化の延長線上に高温測定の結果があり、全体としてほぼ1つの直線で表すことができる。一方、 c_{11} , c_{12} においては、低温測定および高温測定のどちらにおいても、かなりばらつきが見られる。しかしながら、この両者の差で表される c' の温度変化には大きなばらつきがなく、低温測定の結果と高温測定の結果はほぼ1つの直線で表すことができる。このような違いは、直方体共振法が剪断弾性率に対して測定精度が高いことに依る。

異方性因子の値は約3.0であり、fcc金属として一般的な弾性的異方性を示す物質であった。また、ツイードパターン (Tweed Pattern) が本系と同様に観察されるFe-30at%Pdマルテンサイト合金においてみられる c' の減少により高温から変態点へ近づくにつれて異方性因子が発散傾向を示す [Muto 90a] といった異常現象は起こらない。

中間温度 (約473-923K) での不規則相の弾性率は、規則化が進行するために、この温度領域で測定をすることができない。そこで本研究では、規則化が進行しない低温測定、および不規則相の安定領域 (923-1123K) での高温測定の両者から内挿する事によって、中間温度における弾性率の値を決定することとした。全ての弾性率に対して直線近似によってその温度依存性を求めた。それぞれの弾性率に対する温度依存性の表式は、

$$c_{11} = 238 - 0.0775T, \quad (2.2a)$$

$$c_{12} = 179 - 0.0607T, \quad (2.2b)$$

$$c_{44} = 91.1 - 0.0272T, \quad (2.2c)$$

である。単位については、弾性率のGPaであり、温度はKである。

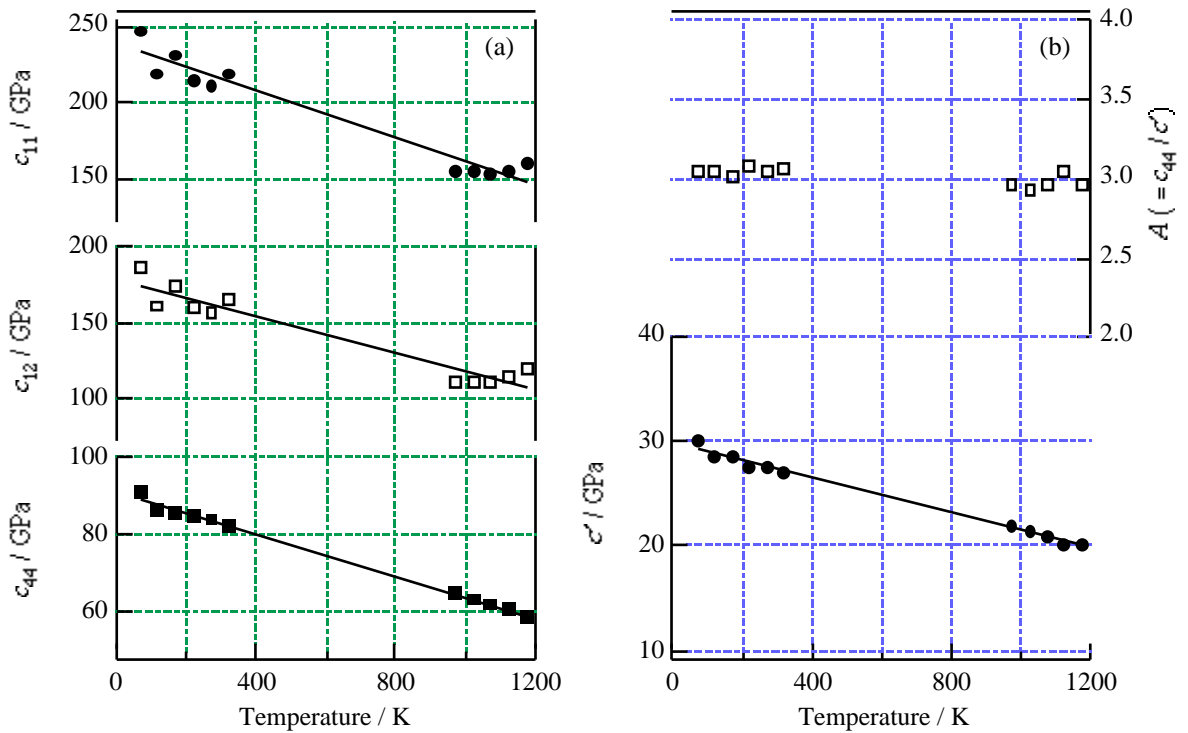


Fig. 2.3 Temperature dependence of elastic constants of a disordered phase of equiatomic FePd alloy. (a) the three independent elastic constants, c_{11} , c_{12} and c_{44} , and (b) the anisotropy factor A and c' .

2-3 弾性論におけるEshelbyの楕円体介在物の方法

2-3 (1) はじめに

一般に、固相から固相への相変態には、マトリクスと整合析出物の格子定数の違いにより、整合弾性歪エネルギーが伴う。Eshelbyは等方弾性体の整合回転楕円体析出物の弾性歪エネルギーを計算する理論を構築した [Eshelby 57]。さらに、このEshelbyの楕円体介在物理論は、弾性異方性をもつ物質に対しても適用できるように拡張された [Kinoshita and Mura 71]。異方性物質の場合については、解析的な解を得ることは不可能であるので、弾性歪エネルギーを求めるには数値計算をしなければならない。本節では、整合析出物は弾性歪エネルギーを最小にするという観点から、その形状と方向および粒子の生成配置を予測する。

2-3 (2) eigen歪

まず初めに、弾性エネルギーの計算式にしばしば登場するeigen歪について、具体的な例をあげて説明する。熱膨張係数 α の等方等質の物体を考え、これが均一な温度変化 ΔT を行ったとき、外からの束縛がなければ、歪 $\epsilon_{mn}^* = \alpha \Delta T \delta_{mn}$ で記述される変形を物体が行う。ここで δ_{mn} はクロネッカーのデルタで

ある. この変形においては物体のどこにも応力が生じない. 一方, 物体全体Dにわたって均一な温度変化を生じるのではなく, ある内部領域 Ω にのみ ΔT の温度変化を生じたとき, この物体は内部応力状態となる. この内部応力 $\sigma_{pq}(\mathbf{x})$ を求めるとき, 実際に生じている歪 (全歪) $\gamma_{mn}(\mathbf{x})$ がわかると, Hookeの法則を用いて,

$$\Omega \text{ の中では} \quad \sigma_{pq}(\mathbf{x}) = C_{pqmn}(\gamma_{mn}(\mathbf{x}) - \varepsilon_{mn}^*), \quad (2.3)$$

$$\Omega \text{ の外では} \quad \sigma_{pq}(\mathbf{x}) = C_{pqmn}\gamma_{mn}(\mathbf{x}), \quad (2.4)$$

と表せる. ここで, C_{pqmn} は弾性スティフネスである. 式 (5.2.2), (5.2.3) が異なるのは, 熱膨張歪 ε_{mn}^* を含めて全体で γ_{mn} なる歪みの変形を行ったが, 弾性的には ε_{mn} しか歪んでおらず,

$$\varepsilon_{mn}(\mathbf{x}) = \gamma_{mn}(\mathbf{x}) - \varepsilon_{mn}^* \quad (2.5)$$

から求められると考えるからである. 例えば, fcc / L1₀相転移の場合, これらの歪の関係を簡単にベクトル表示するとFig. 2.4のようになる.

eigen歪の定義としては, 式(2.5)で与えられる歪 ε_{mn}^* をさす. つまり, 「周囲の拘束がなくて, 均一に変形しても応力を生じない変形があるならば, その変形を記述する非弾性的な歪」ということになる [マイクロメカニクス (培風館)]. 例えば, 塑性歪, 双晶歪, 変態歪, ミスフィット歪などは, この様な範疇に入る歪である.

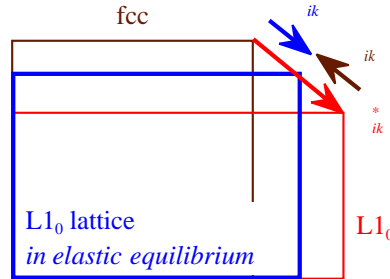


Fig. 2.4 Schematic figure indicating the eigen, total, and elastic strains, which are displayed by the three vectors.

2-3 (3) 異方性マトリクス中の回転楕円体介在物の弾性歪エネルギー

無限の大きさのマトリクス中に, 完全に整合性が保たれている微小介在物が存在する場合について考える. マトリクスと等しい弾性定数を有する介在物が,

$$\frac{x_1'^2}{a_1'^2} + \frac{x_2'^2}{a_1'^2} + \frac{x_3'^2}{a_3'^2} \leq 1, \quad (2.6)$$

で示される回転楕円体と仮定する. このときの x' 座標系は介在物座標系(x は結晶座標系)である. 介在物が一定のeigen歪 ε_{ik}^* を持つ場合, 介在物中の全歪 γ_{ik} は一定となり,

$$\gamma_{ik} = S_{ikmn} \varepsilon_{mn}^*, \quad (2.7a)$$

$$S_{ikmn} = \frac{a_1^2 a_3}{8\pi} \int_{S^2} C_{jlmn} \bar{\xi}_l \{ \bar{\xi}_k N_{ij}(\bar{\xi}) + \bar{\xi}_i N_{kj}(\bar{\xi}) \} D^{-1}(\bar{\xi}) \zeta^{-3}(\bar{\xi}) dS(\bar{\xi}), \quad (2.7b)$$

で示される [Kinoshita and Mura 71]. ここで, C_{jlmn} は弾性率, $\bar{\xi}$ は単位ベクトルであり, 積分は単位球 S^2 上で実行される. また, $N_{ij}(\bar{\xi})$ と $D(\bar{\xi})$ は, $G_{ij} = C_{ipjq} \bar{\xi}_p \bar{\xi}_q$ で示されるマトリクス G_{ij} の余因子および行列式であり, これは, 弾性論の平衡方程式 $F_i(x) = \partial_j \sigma_{ij}(x) = 0$ から導かれる, 変位 $u_k(x)$ に対する微分方程式

$$C_{ijkl} \partial_l \partial_j u_k(x) = C_{ijkl} \partial_j \varepsilon_{kl}^*(x), \quad (2.8)$$

の解 $u_k(x)$ を与えるグリーン関数逆マトリクスである. $\zeta(\bar{\xi})$ は, $\zeta(\bar{\xi}) = \{a_1^2 \bar{\xi}_1^2 + a_1^2 \bar{\xi}_2^2 + a_3^2 \bar{\xi}_3^2\}^{\frac{1}{2}}$ である.

さて, $a_3 / a_1 \rightarrow \infty$ のとき, つまり介在物がrod状の場合は, 式(2.7b)は式(2.9)で示され, 積分は介在物座標軸の x'_3 に垂直な S^2 上の単位円 S^1 上で実行する:

$$S_{ikmn} = \frac{1}{4\pi} \oint_{S^1} C_{jlmn} \bar{\xi}_l \{ \bar{\xi}_k N_{ij}(\bar{\xi}) + \bar{\xi}_i N_{kj}(\bar{\xi}) \} D^{-1}(\bar{\xi}) dl(\bar{\xi}). \quad (2.9)$$

また, $a_3 / a_1 \rightarrow 0$ のとき, つまりdisc状の場合は, 式(2.7b)は式(2.10)で示される.

$$S_{ikmn} = \frac{1}{2} C_{jlmn} \bar{\xi}_l \{ \bar{\xi}_k N_{ij}(\bar{\xi}) + \bar{\xi}_i N_{kj}(\bar{\xi}) \} D^{-1}(\bar{\xi}), \quad (2.10)$$

ここで, 単位ベクトル $\bar{\xi}$ はdisc面に垂直($\bar{\xi} \parallel x'_3$)である.

次に, 物体の弾性歪エネルギーの計算法について説明する. 今, 物体の1部分に塑性歪 β_{ji}^* が生じたために, 内部応力状態となったとする. これにより生じた変位を u_i , 全変形勾配を $u_{i,j} (= \partial_j u_i)$, 内部応力を σ_{ij} とする. 定義式(2.5)より, $u_{i,j} = \beta_{ji}^* + \beta_{ji}$ であるから, 介在物が1つ存在することによって全領域Dに生じる弾性歪エネルギーは, Gaussの発散定理を用いると,

$$E_S = \frac{1}{2} \int_D \sigma_{ij} (u_{i,j} - \beta_{ji}^*) dx = \frac{1}{2} \int_{|D|} \sigma_{ij} u_i n_j dS - \frac{1}{2} \int_D \partial_j \sigma_{ij}(x) u_i dx - \frac{1}{2} \int_D \sigma_{ij} \beta_{ji}^* dx \quad (2.11)$$

である. 領域Dにおける積分は全領域における体積積分である. 境界条件(表面 $|D|$ では力は0)と釣り合いの関係 $\partial_j \sigma_{ij}(x) = 0$ から, 上式の第1項および第2項はゼロになり, また第3項において, β_{ji}^* が存在するの

は介在物領域だけであるので, β_{ji}^* を ε_{ij}^* とおきかえると,

$$E_S = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^* d\mathbf{x} = -\frac{1}{2} V_0 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^*, \quad (2.12)$$

によって示される. 式(2.7a), 式(2.7b) より楕円体介在物の内部応力は一定であるから, 体積積分は単なる掛け算となる. ここで, V_0 は介在物 Ω の体積である.

これらの計算は結晶座標系および介在物座標系のどちらで行っても良いのであるが, 実際の計算においては, 介在物座標系を採用した. 故に, 弾性率やeigen歪を介在物座標系に変換する必要がある. 式(2.13)にその変換式を示す:

$$C_{pqrs}^I = r_{pi} r_{qj} r_{rl} r_{sm} C_{ijkl}^C, \varepsilon_{ik}^{*I} = r_{im} r_{kn} \varepsilon_{mn}^{*C}. \quad (2.13)$$

ここで, 添え字のIおよびCはそれぞれ介在物座標系および結晶座標系を示し (C_{ijkl}^C は結晶座標系, C_{pqrs}^I は介在物座標系の弾性率), r_{ij} は介在物座標軸 x_i' と結晶座標軸 x_j の方向余弦である.

2-3 (4) 2つの内部応力場の弾性相互作用エネルギー

介在物1および介在物2の弾性歪エネルギーをそれぞれ E_1, E_2 とし, 介在物1, 2が共存するときの弾性歪エネルギーを E_{total} とする. そこで, 弾性相互作用エネルギーを $E_I = E_{\text{total}} - (E_1 + E_2)$ で定義する. このとき, E_I は次式で表される.

$$E_I = - \int_{V_2} \sigma_{pq}^{(1)}(\mathbf{x}) \varepsilon_{mn}^{*(2)} d\mathbf{x}. \quad (2.14)$$

ここで, $\sigma_{pq}^{(1)}$ は介在物1が存在するために生じる応力場, $\varepsilon_{mn}^{*(2)}$ は介在物2のeigen歪である. 回転楕円体介在物の外部の応力場は, eigen歪が一定の場合は,

$$\sigma_{pq}(x) = C_{pqik} \left[\frac{1}{4\pi} \int_{S^*} \varepsilon_{mn}^* C_{jlmn} \bar{\xi}_i \bar{\xi}_k N_{ij}(\bar{\xi}) D^{-1}(\bar{\xi}) dS(\bar{\xi}) - \frac{1}{2\pi} \oint_L \varepsilon_{mn}^* C_{jlmn} \bar{\xi}_i \bar{\xi}_k N_{ij}(\bar{\xi}) D^{-1}(\bar{\xi}) y^{-1} d\theta(\bar{\xi}) \right], \quad (2.15)$$

で示される [Mura and Cheng 77]. ここで, $y = (y_1^2 + y_2^2 + y_3^2)^{\frac{1}{2}}$ であり, $\bar{\xi}$ と y は,

$$y_1 = \frac{x_1}{a_1}, y_2 = \frac{x_2}{a_1}, y_3 = \frac{x_3}{a_3}, \bar{\xi}_1 = \frac{a_1 \bar{\xi}_1}{\zeta}, \bar{\xi}_2 = \frac{a_1 \bar{\xi}_2}{\zeta}, \bar{\xi}_3 = \frac{a_3 \bar{\xi}_3}{\zeta}, \quad (2.16)$$

で定義され, $dS(\bar{\xi})$ と $dS(\bar{\zeta})$ には,

$$dS(\bar{\zeta}) = \frac{a_1^2 a_3}{\zeta^3} dS(\bar{\xi}), \quad (2.17)$$

の関係がある. S^* は $|\bar{\zeta} \cdot \mathbf{y}| \leq 1$ を満足する単位球 S^2 上の領域であり, L は $\bar{\zeta} \cdot \mathbf{y} = 1$ を満足する単位球 S^2 上の円であり, $\theta(\bar{\zeta})$ はその円での中心角である.

2-3 (5) 外力とeigen歪との相互作用

弾性歪エネルギーに関して, 外力と内部応力は相互作用しない. これは, Colonnettiの定理とよばれる (補遺を参照). 一定外力が物体に作用している状態下でeigen歪が生じると, その変形量に応じて外力に対して仕事をする, または仕事をされる. このような外力を加えた場合での相変態においては, このエネルギーを加えて議論しなければならない.

外力とeigen歪との相互作用エネルギーは,

$$F_1 = - \int_D \sigma_{ij}^A \varepsilon_{ij}^* d\mathbf{x} = - \Omega \sigma_{ij}^A \varepsilon_{ij}^* \quad (2.18)$$

で表され, σ_{ij}^A は外部応力で, ε_{ij}^* はeigen歪である. これは熱力学的にはPV項に相当し, 弾性歪エネルギーではない. この式が示すことは次の通りである. 「格子」とその格子の上に「おもり」をのせた状態を考える. 格子がおもりの重力方向に対して自発的に縮んだ場合, おもりのポテンシャルエネルギーは下がる. 言い換えれば, 格子変化は, おもりによって仕事をされたことになる. また, 反対に伸びた場合, そのポテンシャルエネルギーは増加し, この場合, 格子変化は, おもりの押す力に逆らって仕事をしたことになる. このような場合は, 弾性エネルギーと外力に対する仕事量を加えた全力学的エネルギーが最小になるように物体は変形すると考える.

2-4 弾性歪エネルギー計算および結果

2-4 (1) 弾性歪エネルギーおよび $L1_0$ 規則相粒子の方位および形状

$L1_0$ 規則相は母相と整合生成することは, 電子顕微鏡観察の結果から示されている. 無限の大きさのfcc不規則相中に完全に整合性が保たれて微小 $L1_0$ 規則粒子が生成するときに系全体に生じる弾性歪エネルギーの計算を行った. 式(2.6)で示される回転楕円体として, 楕円体のアスペクト比 a_3 / a_1 の値を変化させることにより棒状 (rod), 球状 (sphere), 平板状 (disc) の規則相粒子の形状を表現する. この計

算に必要な物性値は、規則化処理温度での不規則相と規則相の弾性率の値およびeigen歪の値である。しかし、ここでは規則相の弾性率が不規則相の弾性率と等しいとして計算を行った。この規則変態においてはfcc格子からL1₀格子に格子変形をするので、eigen歪は正方歪テンソルとなる。報告されているfccの不規則相の格子定数 (Table 1.1, Ohshima 94) の値を用いてeigen歪の計算をすると、 $c \parallel [001]_{\text{fcc}}$ に平行な規則相が生成する場合には、

$$\varepsilon_{mn}^*(z) = \begin{pmatrix} 0.0120 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0120 & 0 \\ 0 & 0 & -0.0227 \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

となる。L1₀ 規則相粒子のc軸の取り方には3通り存在するので、eigen歪は他に、

$$\varepsilon_{mn}^*(y) = \begin{pmatrix} 0.0120 & 0 & 0 \\ 0 & -0.0227 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0120 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_{mn}^*(x) = \begin{pmatrix} -0.0227 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0120 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0120 \end{pmatrix}, \quad (2.20)$$

がある。 $[001]_{\text{fcc}}$ をz, $[010]_{\text{fcc}}$ をy, $[100]_{\text{fcc}}$ をxと指定してある。弾性歪エネルギーの計算では、これらの3通りのeigen歪に対して計算を行った。また、アスペクト比 a_3/a_1 については、 $a_3/a_1 \rightarrow 0$ (disc), 0.1, 0.3, 1 (sphere), 10, 100, $a_3/a_1 \rightarrow \infty$ (rod) などの値で計算を行った。

Fig. 2.5(a)にアスペクト比を変化させた場合の、式(2.19)のeigen歪を持つ場合の弾性歪エネルギーの最小値の変化を示す。本系の場合では、弾性歪エネルギーの絶対値は、球状で最も大きく、disc形状になるほど小さく、その方位は $[101]$ 方向に向くようになることがわかった。また、rod形状の場合では、 $[111]$ 方向に長軸が向いたときに弾性歪エネルギーが最小となることがわかる。また、式(2.20)で表わされる他の2つのeigen歪を用いて計算した場合は、001標準ステレオ三角形内に極小点がなく、他のステレオ三角形内に極小点が現れた。したがって、Fig. 2.5(b)に示したように、 $c \parallel [001]_{\text{fcc}}$ のL1₀規則粒子が生成する際、このような $[101]$ 方向に向いたdisc形状に近い扁平楕円体形状の粒子が生成する。このように、扁平楕円体は、等価な4種類の $\{101\}$, $\{011\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{01\bar{1}\}$ 面上に横たわることが予測される。

一方、Fig. 1.11のツイード組織が観察される試料では、電子線回折図形において各回折斑点が、ほぼ $\langle 101 \rangle$ 方向に伸びた形状をとることが報告されている [Ohshima et al. 94]。逆空間で $[101]$ 方向に伸びた回折斑点は、実空間上で $\{101\}$ 面に乗った面上の欠陥（ドメインサイズが小さいこと）と対応するので、このようなツイードパターンおよび電子線回折図形のストリークの要因として、ほぼ $\{101\}$ 面上に乗った扁平なL1₀規則粒子の生成が考えられている。このことは、以上の弾性歪エネルギー最小の観点から得られる予測と一致している。

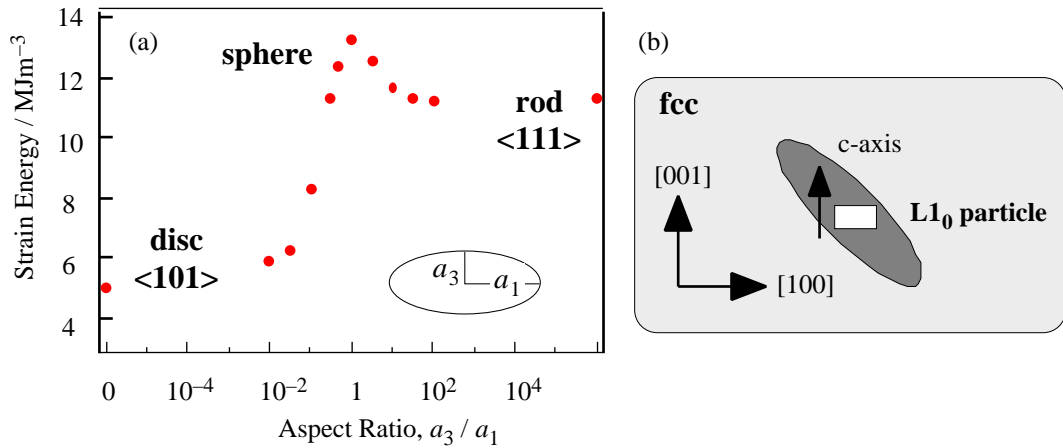


Fig. 2.5(a) The minimum strain energy as a function of the aspect ratio and the direction, and (b) the elastically stable L₁₀ particle predicted by the strain energy calculations.

2-4 (2) 規則斑点のストリークから推算されるL₁₀規則相粒子のアスペクト比

超格子回折を用いた暗視野像では、そのドメインサイズが小さく、定量的なアスペクト比の評価が困難である。そこで、弾性論と組み合わせ、回折図形のストリーク方向からアスペクト比を推算する。凍結した不規則相の試料を、673Kで2h時効したときの電子線回折図形をFig. 2.6に示す。

報告されているように、基本回折斑点においては、明確にほぼ<101>方向へのストリークが観察される。基本反射にはfcc母相およびL₁₀相の2種類の相からの回折情報を含んでいるので、アスペクト比の推定には、規則相のみの情報を採用する必要がある。001や100あるいは101回折斑点においては、その方位は<101>方向から少しずれていることがわかる。(斑点の形状が001斑点では[001]方向に、100斑点では[100]方向に伸びた楕円形になっている。この規則化処理時間では、まだtetragonalityを有していなかった(軸比がほぼ1であった)ので、2重回折の影響、例えば002を入射源とした場合の00 $\bar{1}$ 斑点は001斑点と重なることによって楕円形になっているのではない。)完全に<101>方向にストリークが観られる場合、ストリーク間の角度は90度になるはずであるが、実際は72-78度、つまり粒子の方位は36-39度であった。

粒子の方位は、eigen歪の大きさにも依存する。報告されている格子定数 [Ohshima et al. 94], 測定した格子定数 $a = 3.846$, $c = 3.714$, $a_{\text{dis}} = 3.806 \text{ \AA}$ から計算したeigen歪、体積変化がない場合のeigen歪, $\varepsilon_{11}^* = \varepsilon_{22}^* = 0.01$, $\varepsilon_{33}^* = -0.02$, $\varepsilon_{ij}^* = 0 (i \neq j)$, を用いて弾性歪エネルギーの計算を行い、各々のアスペクト比に対して弾性歪エネルギーが最小になる粒子方位を求めるとFig. 2.7のようになった。Fig. 2.6の回折

図形で観られるストリーク方位36-39度と比較して, アスペクト比はおよそ0.1-0.5程度と推定した.

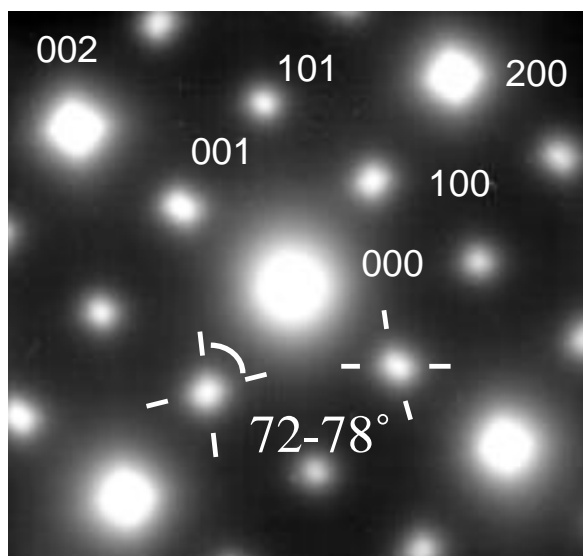


Fig. 2.6 Diffraction pattern observed by transmission electron microscopy. The specimen was annealed at 673K for 2h. The streakings of the superlattice diffractions, 001 and 100, are observed in the direction of *nearly* $\langle 101 \rangle$, but exactly, not $\langle 101 \rangle$ direction.

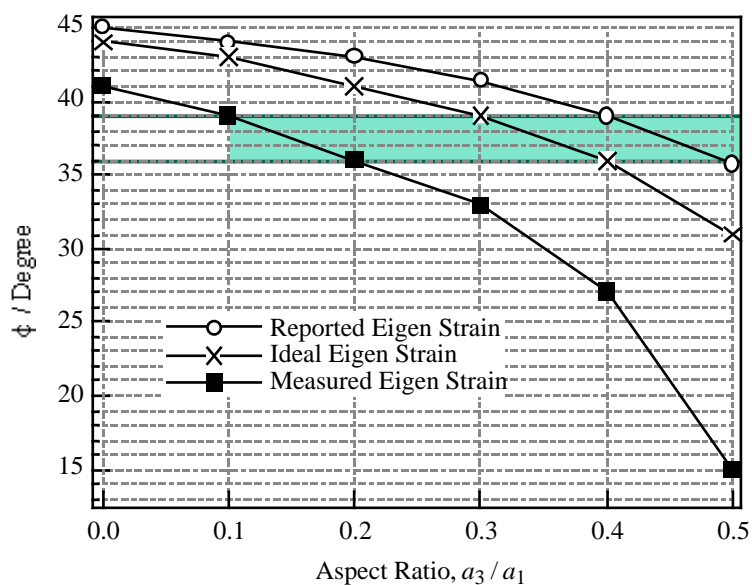


Fig. 2.7 Orientation of the particle, realizing the minimum strain energy, as a function of the aspect ratio.

2-4 (3) 弾性相互作用エネルギーおよび規則相粒子の配列パターン

1つの規則相粒子が生成した後、追隨して2番目の粒子が生成するとする。その場合の規則相粒子間の弾性相互作用エネルギーを計算した。§ 2-4 (2)の議論に従って、生成する規則相の粒子のアスペクト比は0.3、粒子の配向は簡単のため[101]方向と仮定した。

まず初めに生成する粒子をFig. 2.8に示すような配置におく。このときの粒子を粒子1 (particle-1) ということにする。この粒子1の長径を1、短径を0.3の長さとし、この長さを基準に粒子1の外部のあらゆる位置に粒子2 (particle-2) をおく。このときに生じる弾性相互作用エネルギーを計算する。なお、粒子2についてはサイズは考えずに無限小とした。つまり、その点の単位体積当たりの弾性相互作用エネルギー密度を計算することに相当する。

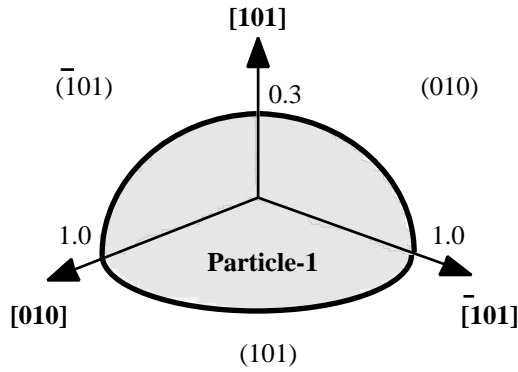


Fig. 2.8 Coordinate system of the first $L1_0$ particle with the aspect ratio of 0.3. The particle is fixed on the plane parallel to the (101).

粒子1のeigen歪を,

$$\varepsilon_{mm}^{* (1)}(z) = \begin{pmatrix} 0.0120 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0120 & 0 \\ 0 & 0 & -0.0227 \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

とする。このとき粒子2のeigen歪は、式(2.19)および式(2.20)の式で表わされる3通りのeigen歪が考えられる。3種類のeigen歪の組み合わせで計算した計算結果をFig. 2.9に示す。(a)は同一バリエーションの場合、(b)および(c)はc軸が直交する場合である。また、(b)および(c)の違いは、(b)においては粒子1と2は双晶関係にあるが、(c)においては双晶関係にない。図中の“+”および“-”は、弾性相互作用が正および負の領域であり、負の領域では、そのバリエーションの生成が弾性的に安定である。(a)から、c軸が平行な粒子が生成する場合は粒子の真横に生成しやすく、真上には生成しにくいことがわかる。(b)から、双晶関係の粒子が生成する場合は、真上に生成しやすく、同一(101)面内には生成しにくいことがわかる。また、(c)からは、c軸が直交するが双晶関係にない粒子は、粒子1の真横に生成する傾向があるが、この場合はお互いの成

長を抑制し合う配置になっている。したがって、自然に選択される配置は、(a)および(b)であろう。

規則相粒子の配列の時間変化を模式的に表わすと、Fig. 2.10のようになると考えられる。Fig. 2.9(a)および(b)で示された弾性相互作用の効果により、 $L1_0$ 規則粒子は $\{101\}$ 面内に並びやすい傾向があり、これが規則化の初期段階で観察されるツイードパターン、最終的に観察される双晶構造の形成に大きく寄与していると考えられる。また、このような粒子間の弾性相互作用により、粒子生成の際には必ず互いに c 軸が直交する規則相がペアになって生成される傾向がある。もしくは、1つの規則粒子が生成すれば、それに直交する c 軸を持つ規則粒子が生成しやすい領域が生じる傾向がある。

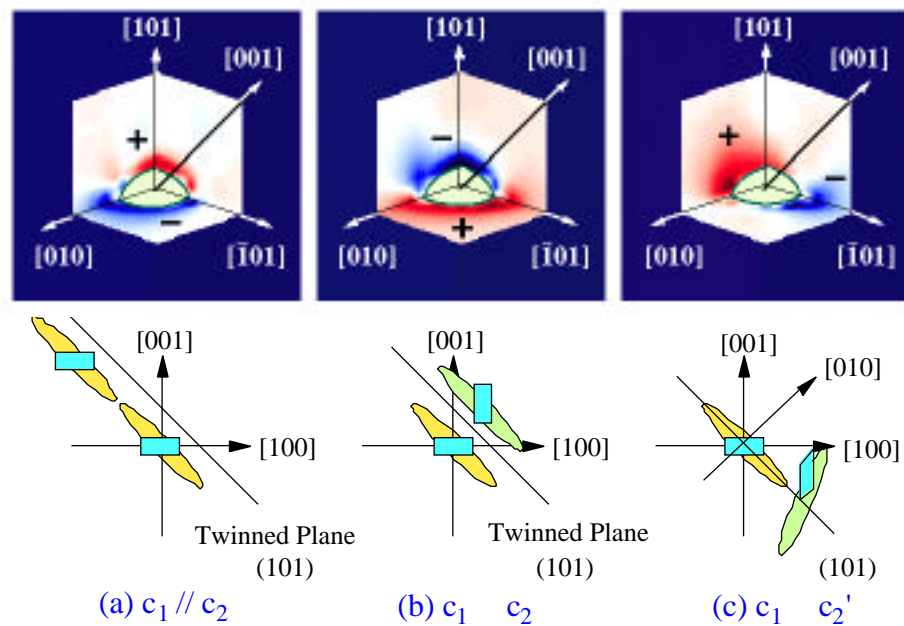


Fig. 2.9 The elastic interaction energy contours between particle-1 and particle-2 for the three different geometries.

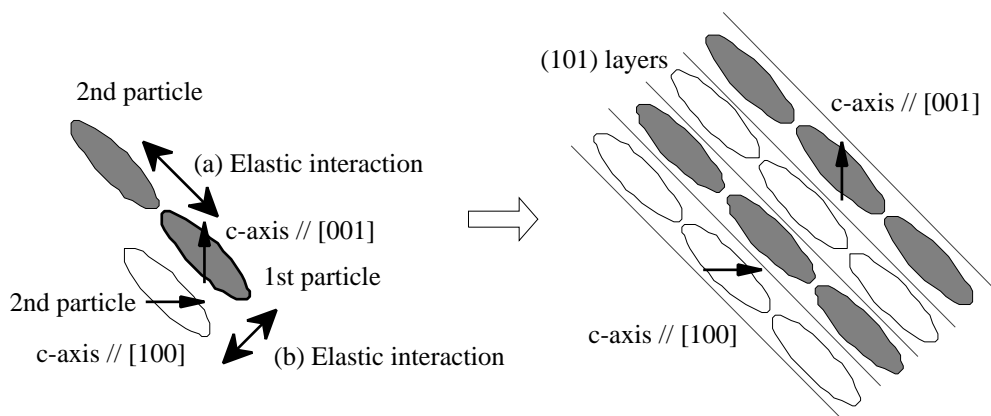


Fig. 2.10 Arrangement of the ordered $L1_0$ particles predicted by the calculation of the elastic strain and interaction energies.

2-4 (4) 外部応力が及ぼす配列パターンへの影響

Colonnettiの定理により、弾性歪エネルギーに関しては、外部応力と内部応力の相互作用が無い(補遺を参照)。したがって、外部応力を加えても、粒子の形状や方向は変化しない。しかし、外力はeigen歪とは力学的エネルギーに関して相互作用をする。以下、次の2つの場合を論ずる。

(i) 外力下で1個の規則相粒子のみが生成する場合。

(ii) 外力下で2個の規則相粒子が生成する場合

(i) 外力下で1個の規則相粒子が生成する場合

この場合は外力との力学的エネルギーの相互作用のみを議論する。z軸方向に1軸圧縮応力を負荷する場合、外部応力テンソル σ_{pq}^A は、

$$[\sigma_{pq}^A] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33}^A \end{pmatrix}, \quad (2.23)$$

となる。ここで、圧縮応力の場合 $\sigma_{33}^A < 0$ としてある。単位体積あたりの規則相粒子の生成に対する力学的相互作用エネルギー F_I は、fccから $L1_0$ に規則変態する際にFig. 2.11に示す2通りの格子変形が存在する。力学的相互作用エネルギーは、

$$z\text{バリエントの場合} : F_I^{c//z} = 0.0227\sigma_{33}^A [\text{J/m}^3], \quad (2.24)$$

$$x, y\text{バリエントの場合} : F_I^{c//x,y} = -0.0120\sigma_{33}^A [\text{J/m}^3], \quad (2.25)$$

となる。つまり、圧縮応力がz軸方向(マトリクスの[001]方向)に負荷されているとき、z軸に平行なc軸を持つ粒子が生成する場合は、力学的相互作用エネルギーは負となり、z軸に垂直なc軸を持つ粒子が生成する場合は正となる。前述の(i)の考え方から、どのような小さい応力値でも、圧縮応力下で $L1_0$ 規則粒子がまず1つ生成する場合は、zバリエントが優先的に生成すると考えられる。

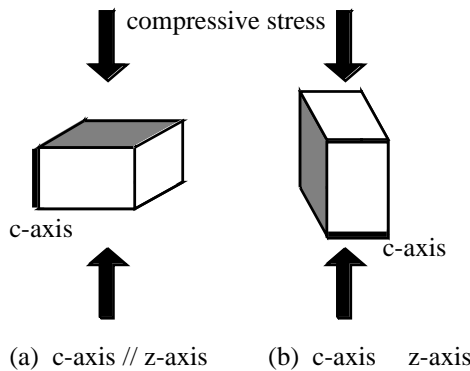


Fig. 2.11 Two kinds of lattice change under the compressive stress. For the case of (a), the lattice change is worked by the compressive stress. On the contrary, for the case of (b), the lattice change works against the compressive stress.

(ii) 外力下で2個の規則相粒子が生成する場合

この場合は、力学的エネルギーを弾性相互作用エネルギーに加えた全相互作用エネルギーを議論する。 z バリエントの $L1_0$ 規則粒子の周りに2つ目の規則相粒子が生成する場合について考える。「応力により単一バリエント構造が形成されるか」を議論の対象とするので、 $eigen$ 歪の組み合わせはFig. 2.9(b)に着目する。Fig. 2.9(b)の粒子1は、応力配向している z バリエントとする。双晶関係のバリエントの生成を外力によって消滅させるためには、配向バリエントの全相互作用エネルギーが双晶バリエントの全相互作用エネルギーより小さければよい。

Fig. 2.9(b)の最も相互作用の強い $[101]$ 方向の弾性相互作用エネルギーと距離の関係をFig. 2.12に示す。(a)は、規則相粒子の配置および粒子1からの距離 D を模式的に示したものである。式(2.24)および(2.25)によって力学的相互作用エネルギーを計算し、100, 500, 800MPaの圧縮応力を負荷した場合の全相互作用エネルギーを(b)に示す。実線で示されたのが、異種バリエント間の全相互作用エネルギー、破線で示されたのが、同一バリエント間の全相互作用エネルギーである。応力値が大きくなるほど、双晶関係のバリエントの安定領域は狭くなり、同一バリエントが安定な領域は広がる。しかし、粒子1の近傍では、弾性相互作用の効果は大きく、相当大きな応力を負荷しなければ、双晶関係のバリエントが安定であることがわかる。その応力は、およそ500-1000MPa程度であり、通常の合金の単結晶の降伏応力よりはるかに大きい。

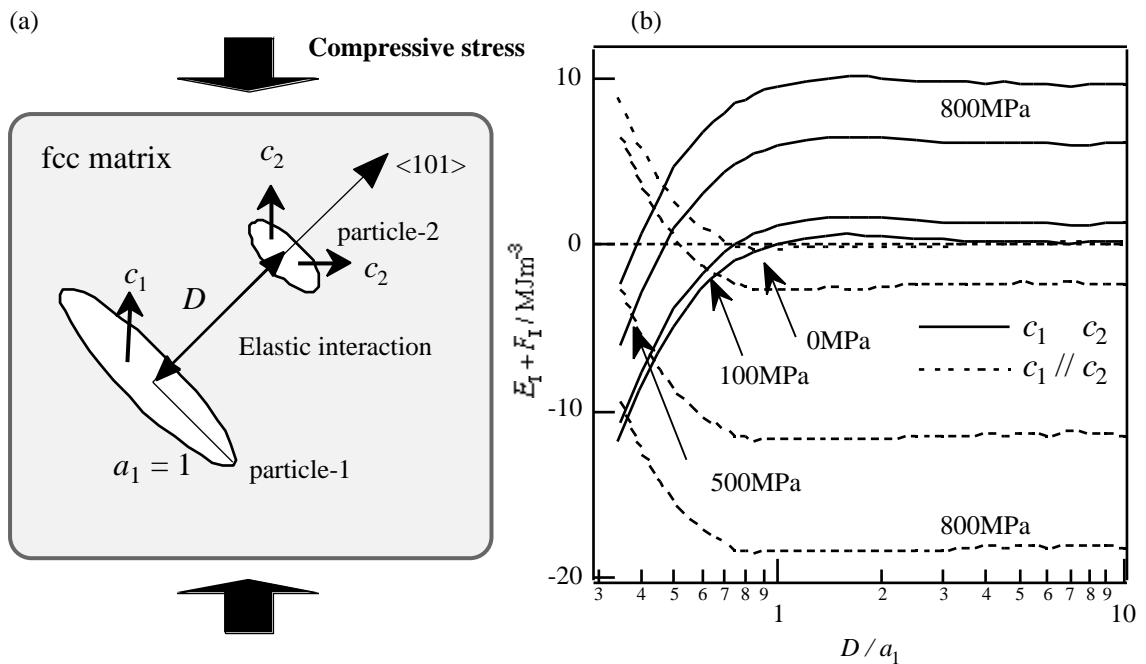


Fig. 2.12(a) Illustration indicating the arrangement of the two ordered particles in the fcc matrix. (b) The total interaction energy between particle-1 and particle-2 for the two cases, $c_1 \parallel c_2$ and $c_1 \perp c_2$.

2-5 結論

FePd合金の規則化初期段階に透過電子顕微鏡によって観察されるツイードパターンの成因を考察した。<101>方向への歪場コントラストは、生成した規則相粒子間に弾性相互作用が働くことにより、規則ドメインが整列するためである。また、正方歪場を緩和するため必ず双晶関係のバリエーションがペアとなって生成する傾向がある。

圧縮応力を負荷することによって、fcc不規則マトリクスから応力に平行なc軸を持つ $L1_0$ 規則粒子が生成する領域が大きくなり、それと垂直なc軸を持つ $L1_0$ 規則粒子が生成する領域は小さくなるこ
とが、全相互作用エネルギーの計算から予想される。しかし、数百MPa(具体的には約800MPa)以下の圧縮応力では、そのような双晶バリエーションが安定に生成できる領域は必ず存在する。弾性論による考察からは、立方晶-正方晶相転移を起こす合金においては、単一バリエーションの形成は本質的に難しいと予想される。

この計算では、化学的な自由エネルギー、核生成型あるいはスピノーダル型などの相変態モード、連続的な規則度の変化による連続的な正方歪の出現など、他に考慮すべき速度論的な事項が含まれていない。その点については、第8章で詳細に論じる。

補遺 Colonnettiの定理 [マイクロメカニクス (培風館)]

表面 $|D|$ 上で一定の面力 X_i をかけることによって作られる外部応力を考える. 外力 X_i による変位 u_i^A , 弾性変形勾配 β_{ji}^A , 外部応力 σ_{ij}^A , 面力 X_i の間には,

$$\beta_{ji}^A = u_{i,j}^A, \sigma_{ij}^A = C_{ijkl}\beta_{lk}^A, \sigma_{ij,j}^A = 0, \sigma_{ij}^A n_j = X_i, \quad (2A.1)$$

が成立している. この外部応力とeigen歪の発生による内部応力 σ_{ij} が共存するとき, 物体Dに含まれる弾性歪エネルギーは,

$$E = \frac{1}{2} \int_D (\sigma_{ij} + \sigma_{ij}^A)(\beta_{ji} + \beta_{ji}^A) d\mathbf{x} = \frac{1}{2} \int_D \sigma_{ij} \beta_{ji} d\mathbf{x} + \frac{1}{2} \int_D \sigma_{ij}^A \beta_{ji}^A d\mathbf{x} + \frac{1}{2} \int_D (\sigma_{ij} \beta_{ji}^A + \sigma_{ij}^A \beta_{ji}) d\mathbf{x}, \quad (2A.2)$$

となる. 1項目は内部応力が存在するときの弾性歪エネルギー, 2項目は外力が存在するときの弾性歪エネルギーであるから, 3項目が外力と内部応力の相互作用エネルギーとなる. ここで,

$$\sigma_{ij}^A \beta_{ji} = C_{ijkl} \beta_{lk}^A \beta_{ji} = C_{ijkl} \beta_{ji} \beta_{lk}^A = \sigma_{kl} \beta_{lk}^A = \sigma_{ij} \beta_{ji}^A = \sigma_{ij} u_{i,j}^A, \quad (2A.3)$$

より, 3項目の E_1^A は,

$$E_1^A = \int_D \sigma_{ij} u_{i,j}^A d\mathbf{x}, \quad (2A.4)$$

となり, Gaussの定理を適用すると

$$E_1 = \int_{|D|} \sigma_{ij} u_i^A n_j dS - \int_D \sigma_{ij,j} u_i^A d\mathbf{x}, \quad (2A.5)$$

となる. 表面 $|D|$ 上では, $\sigma_{ij} n_j = 0$ であり, また釣り合いの式より $\sigma_{ij,j} = 0$ である. したがって, 1項目および2項目の両者とも0になり,

$$E_1^A = 0, \quad (2A.6)$$

となる. つまり, 外力と内部応力は弾性歪エネルギーに関しては, 相互作用エネルギーをもたない. これを, Colonnettiの定理という.

第3章 FePd合金の規則化過程に及ぼす外部応力効果

3-1 はじめに

CoPt, FePt, FePdの $L1_0$ 規則相は高保磁力磁性体であり, 1軸磁気特性を示す磁気材料として期待されている. これらの合金系ではfcc不規則相から $L1_0$ 規則相に相変態するので, その際, 変態歪を緩和するために多重双晶構造を形成する. このため, 試料全体としては単一バリエーション構造とならず, 1軸磁気特性を低下させる. しかし, 外場の下で相変態させることにより, 単一バリエーションからなる単結晶試料を作製することが出来れば, 顕著な1軸磁気特性を示す材料が得られるはずである.

FePdの $L1_0$ 規則格子の軸比は1より小さいので, 不規則相の[001]方向に圧縮応力を負荷して時効すると3種類のバリエーションの生成比率が等しくならず, 応力方向に平行なc軸を持つバリエーションが優先的に生成するのではないかと予想される.

以下に簡単に実験概要を述べる. FePdの単結晶試料を作製し, 不規則相の[001]方向に圧縮応力を負荷した状態で規則化させ, その際に生成した規則相の生成量 (変態分率) を調べた. 行った熱処理は次の2通りである.

- (i) 凍結した不規則相を規則相が安定な温度領域内で等温時効 (723K, 873K)
- (ii) 不規則相が安定な温度領域から規則相が安定な温度領域までの徐冷

このような時効処理をした試料には, $L1_0$ 規則相の3種類のバリエーションがfcc不規則マトリクス中に分散して生成している. 3種類のバリエーションの規則相の体積分率を4軸X線回折計を用いて評価した. また, X線ピークプロファイルの測定には, 通常の2軸のディフラクトメータを用いた.

3-2 圧縮応力下における熱処理

3-2 (1) 規則相が安定な温度領域での圧縮応力下等温時効

試料作製および熱処理に関する前処理については2-2 (1)で述べた通りである. FePdの不規則相単結晶試料にFig. 3.1(a)に示す熱処理を施した. まず 1073K で不規則化した試料を急冷し, 70K/minで723Kあるいは873K (および673K) まで昇温した. 昇温直後に, 試料の[001]方向に圧縮応力 (40MPa, 80MPa) を負荷しながら1時間の時効を行った後, 370K/min の速度で冷却した. 昇温速度は70K/minで規則化は拡散変態であるので, 室温から723Kあるいは873Kまでの昇温中に規則化は, 若干進行するが, その影響はほとんどないものとみなす.

3-2 (2) 不規則相安定の温度領域から規則相安定の温度領域までの圧縮下徐冷

Fig. 3.1(b)に示すように1073Kで5-10時間の不規則化処理を施した試料を急冷し、圧縮試験機に試料をセットした後、70K/minで1023Kまで昇温した。その後、試料の[001]方向に圧縮応力 (5, 10, 20, 40MPa) を負荷しながら1時間保持した。その後、923Kまでは60K/minで、923Kから873Kまでは1K/min で降温した。そして873Kで10分間保持した後、370K/minの速度で冷却した。

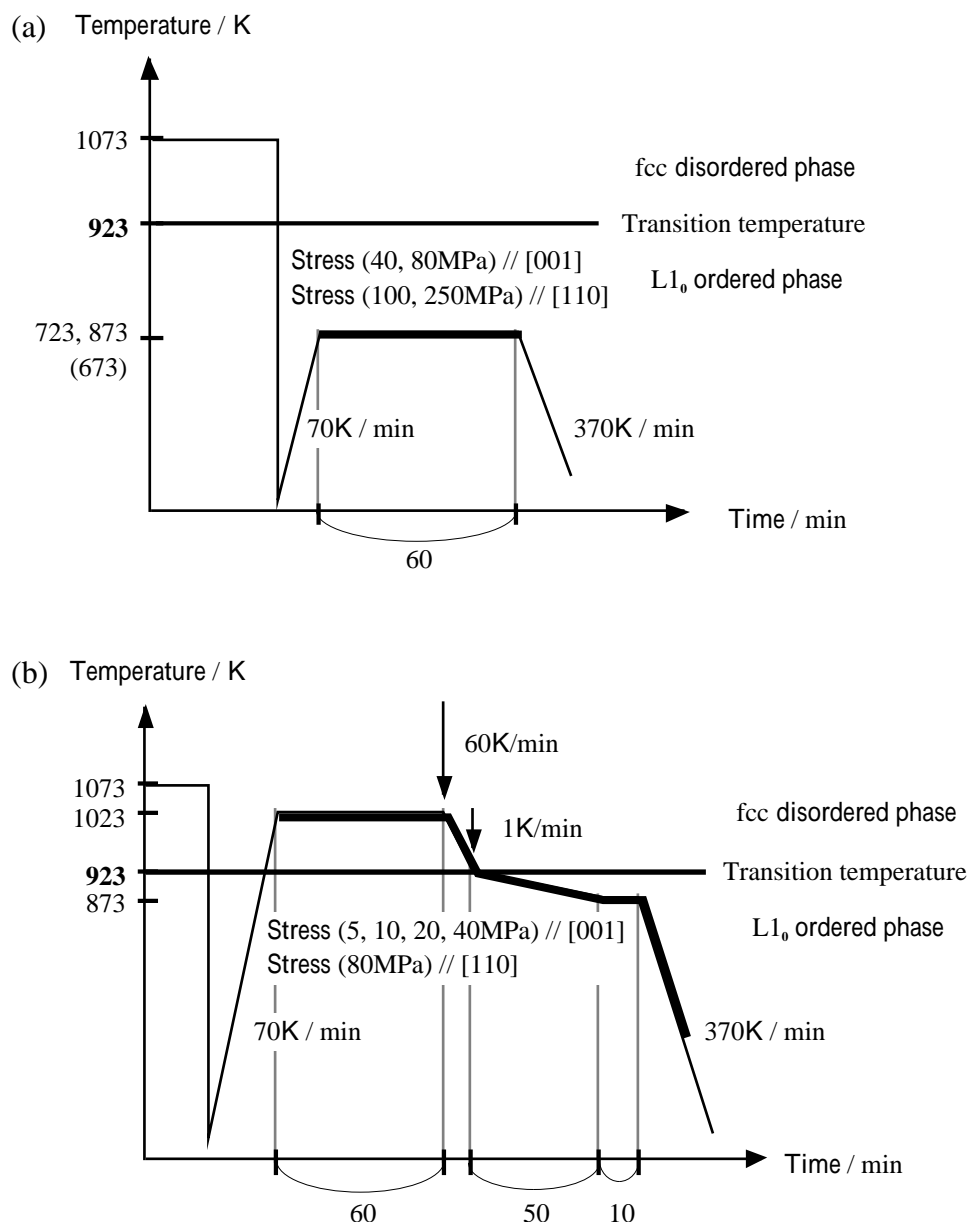


Fig. 3.1 Heat treatment diagrams (a) for the isothermal annealing under stress, and (b) for the slow-cooling under stress.

3-3 4軸X線回折計による3種類のバリエーションの生成量の同定

3-3 (1) はじめに

規則格子と不規則格子は原子配列の規則性及び格子定数、結晶構造が異なる。ゆえに、各々の結晶構造に対応する逆格子もそれぞれ異なる。任意の逆格子点の強度の測定可能な4軸X線回折法により、不規則相中に存在する規則相を検出することができる。さらに具体的には、規則的な原子配列に起因する規則格子反射の逆格子点の位置が3種類のバリエーションにおいてそれぞれ異なる。これより、不規則相中に生成する3種類のバリエーションを独立に検出することが可能となる。本研究では、4軸X線回折計を用いて規則格子反射・基本格子反射の積分強度を測定し、3種類のバリエーションの体積分率を決定する。

3-3 (2) 測定用試料の形状

4軸X線回折法に用いられる試料の形状は球形であることが望ましい。球形試料では、吸収補正が容易であること、および、完浴状態においては試料に照射されるエネルギー量 (photon 密度) が一定になることが理由である。しかし、球形試料ではどの方位に圧縮応力を負荷したかが判断できなくなるため、本実験では圧縮方向がわかるように円柱形状および薄板形状の試料を用いた。2種類の形状の試料を用いた理由は、結果の節にて述べる。

(i) 円柱試料

圧縮時効処理を施した直方体形状の試料から、圧縮方向が長さ方向となる細長い四角柱状の試料を切り出した。次にこの試料をFig. 3.2(a)のようにピンバイス (pin vise) に挟み、このピンバイスをボール盤にセットして回転させ、この四角柱状試料の側面をサンドペーパーで機械研磨することにより、Fig. 3.2(b)に示すような圧縮方向を長さ方向に持つような円柱試料に成形した。機械研磨後の円柱試料の表面の加工層を除去するため電解研磨 (負荷電圧: 8-12V) を行った。電解研磨液には、酢酸、過塩素酸、メタノールの体積比が9対1対1の混合液を用いた。直径は約0.1-0.2mmである。

(ii) 薄板試料

Fig. 3.3に示すように、すべての試料表面が結晶面の{100}面に平行な薄板試料に成形した。試料は圧縮時効する前の段階ですでに方位誤差が0.5°未満の{100}面に平行な直方体に切り出してあるので、圧縮時効処理を施した試料の圧縮方向に平行な (圧縮方向を含む) 面を、マイクロカッターを用いて200 μ m程度の厚さの薄板試料に切り出した。その後、ダイヤモンドペーストを用い、薄板試料の板厚が40-100 μ mになるまで機械研磨した。試料の厚さを一定に保つため、電解研磨は行わなかった。

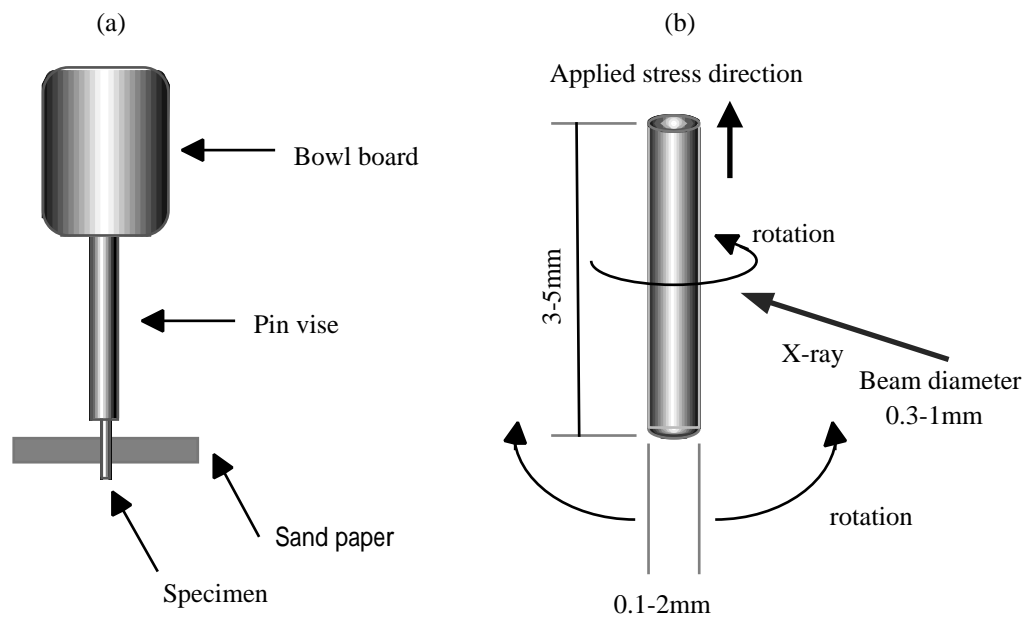


Fig. 3.2 (a) The way for making the columnar-shape specimen, and (b) the columnar-shape specimen.

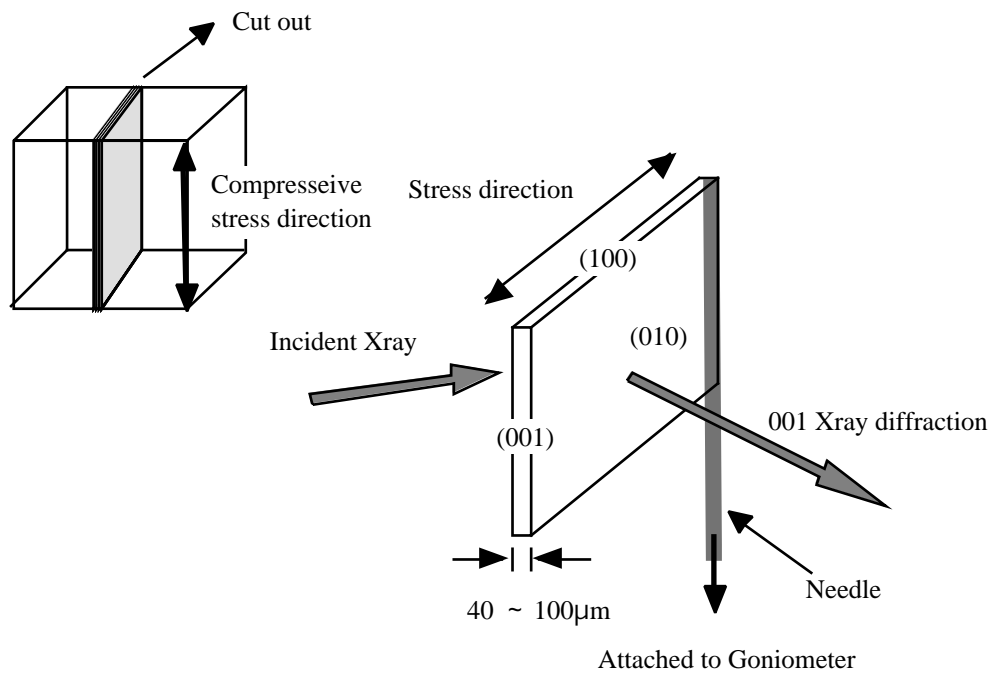


Fig. 3.3 The plate-shape specimen cut out of the bulk specimen annealed under the compressive stress.

3-3 (3) 4軸X線回折計

Fig. 3.4に4軸X線回折計の概略図を示す。この装置は、入射X線に対して結晶の方位を変えるための3つの回転の自由度とカウンターに対する1つの回転の自由度を持ったものである。Fig. 3.4に示すように、結晶に対する回転の自由度は3つの軸のまわりの角 ϕ , χ および ω によって与えられる。この3軸の組合せによって、任意の逆格子点を水平面（赤道面）上にもってこることができる。パーソナル・コンピュータで制御された4軸X線回折計によって任意の逆格子点の回折強度を測定する場合には、オペレーターがまず結晶軸と機械軸との対応関係をコンピュータに認識させる（軸立て）ことが重要な操作となる。Fig. 3.5に示すように、結晶方位の $\langle 100 \rangle$ 方位を機械軸X, Y, Zとを一致させる（詳細は補遺(i), (ii), (iii)を参照）。この操作の後、オペレーターが任意の逆格子点を指定するとコンピュータ制御によって通常 $\omega = \theta$ として ϕ , χ , 2θ の3軸を調節し、その逆格子点の反射強度の測定が行われる。測定には、MoK 線（波長 0.71069\AA ）、AgK 線（波長 0.56078\AA ）を用い、モノクロメータには、グラファイト（あるいはゲルマニウム）を用いた。用いたX線源の種類においては、特に意味はない。

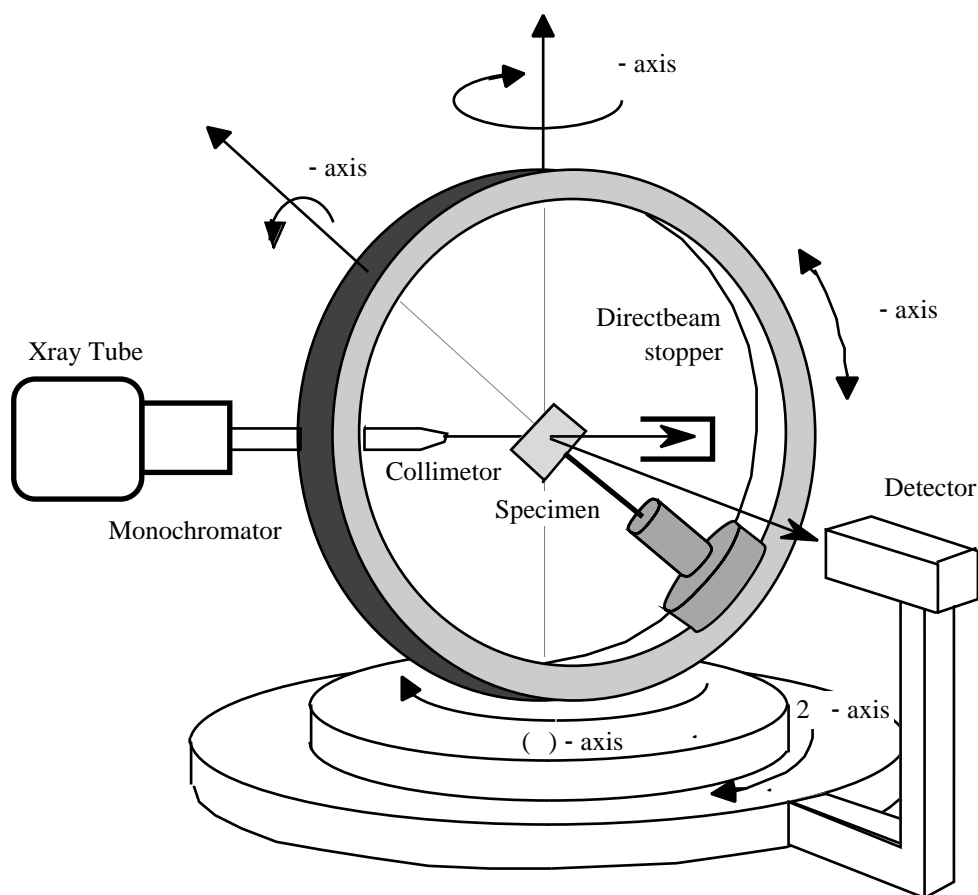


Fig. 3.4 Schematic figure of 4-circle Xray diffractometer.

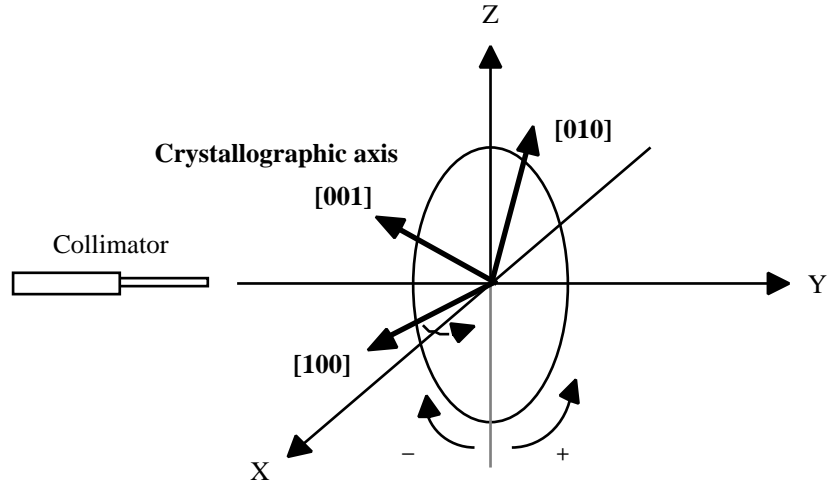


Fig. 3.5 Schematic figure indicating the coordination of the crystallographic axis, [100], [010] and [001], and the axis of the 4-circle Xray diffractometer, X, Y and Z for explaining the calculation method of the setting parameter.

3-3 (4) 積分強度の測定と体積分率

測定で使用した4軸X線回折計には、指定した反射の積分強度を測定するプログラム (COLLECT) があり、このプログラムにおける $2\theta - \omega$ 走査法は、指定した逆格子 (指数) と逆格子原点を通る動径方向の強度分布を測定するものである。また測定された積分強度の値は、ローレンツ・偏光因子の補正がなされている。測定された積分強度から体積分率を求める原理について簡単に説明する。

A相とB相の2相混合状態の物質を考えたとき、A相の特定の回折線の強度 I_A は、

$$I_A = \frac{Kc_A}{\mu_m}, \quad (3.1)$$

で表わされる。 K は比例定数、 c_A は混合物のA相の体積分率、 μ_m は混合物の平均の線吸収係数である。

これをFePdの不規則相と規則相の3種類のバリエーションについて適用する。3種類のバリエーションの積分強度は、式(3.1)を用いると

$$I_{c// [100] \text{Mtrix}} = \frac{Kc_{c// [100] \text{Mtrix}}}{\mu_m} \quad (3.2a)$$

$$I_{c// [010] \text{Mtrix}} = \frac{Kc_{c// [010] \text{Mtrix}}}{\mu_m} \quad (3.2b)$$

$$I_{c// [001] \text{Mtrix}} = \frac{Kc_{c// [001] \text{Mtrix}}}{\mu_m} \quad (3.2c)$$

で表わされる。ここで、 $c_{c// [100] \text{Mtrix}}$ 、 $c_{c// [010] \text{Mtrix}}$ 、 $c_{c// [001] \text{Mtrix}}$ は、それぞれマトリクス中における3種類のバリ

アントの体積分率である。

混合相中のある相における質量吸収係数 μ / ρ は、

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^{(n)} = \sum_j \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j w_j^{(n)}, \quad (3.3)$$

で与えられる。ここで、 (n) は相の種類、 j は成分元素の種類、 $w_j^{(n)}$ は相 (n) における成分元素の重量比、 ρ は密度である。規則相と不規則相は、構成元素の組成が等しく密度もほとんど変化しない。すなわち、式(3.3)から、両者の質量吸収係数は等しく、ゆえに線吸収係数はほぼ等しい：式(3.2a), (3.2b), (3.2c)において混合物の線吸収係数 μ_m は、規則相の生成量によらずほぼ一定である。ゆえに、3種類のバリエーションの体積分率は、積分強度の比をとることにより求められる。

3-4 規則相の生成率の評価法

3-4 (1) マトリクス中の規則相の生成割合

fcc不規則マトリクス中に生成する規則相の割合をX線回折法により評価した。一般にマトリクス中に存在する介在物の生成量は、X線回折強度から定量的に評価することが出来る。本系においては規則反射強度と基本反射強度の測定値から、fcc不規則マトリクス中に生成する3種類のバリエーションの生成量およびそれらの体積分率を評価した。

体積分率の評価の際に必要な量が、結晶構造因子および熱平衡の長範囲規則度である。これらについて簡単に説明した後、fcc不規則マトリクス中の3種類のバリエーションの生成割合の評価法を述べる。最後にX線回折測定に関する補正について述べる。

3-4 (2) FePdの結晶構造因子

指定した指数の規則格子反射強度・基本格子反射強度の測定を行うので、FePdの $L1_0$ 規則相および不規則相の消滅則を知る必要がある。規則相および不規則相の結晶構造因子は以下の通りである。

(i) 不規則相

FePdは不規則相状態ではfcc構造をとり、単位格子内の原子位置は、 $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ であり、各格子点はFeとPdによって組成比に応じて統計的に占有されている。組成比が1:1であるので、結晶構造因子は、

$$F_{hkl} = \frac{f_{\text{Fe}} + f_{\text{Pd}}}{2} [1 + \exp\pi i(h+k) + \exp\pi i(h+l) + \exp\pi i(k+l)], \quad (3.4)$$

で与えられる。ここで f_{Fe} , f_{Pd} はそれぞれ, Fe原子, Pd原子の散乱因子である。消滅則を次に示す:

$$(a) \ h, k, l \text{ が全て偶数または奇数のとき, } F_{hkl} = 2(f_{\text{Fe}} + f_{\text{Pd}}), \quad (3.5a)$$

$$(b) \text{ それ以外のとき, } F_{hkl} = 0. \quad (3.5b)$$

(ii) 規則相

等比組成FePd合金の規則状態は, L1₀型規則構造をとり, Fe原子は, (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0)を優先的に占有し (これを α 副格子とよぶ), Pd原子は, (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)を優先的に占有 (これを β 副格子とよぶ) するものとする。長範囲規則度 η が1でない場合は, 各格子点は2種類の原子により規則度 η に比例した確率をもって占められるので, Fe原子およびPd原子が α 副格子および β 副格子を占める確率をそれぞれ r_α , r_β と書くと結晶構造因子は,

$$F_{hkl} = [r_\alpha f_{\text{Fe}} + (1 - r_\alpha) f_{\text{Pd}}][1 + \exp \pi i(h + k)] + [(1 - r_\beta) f_{\text{Fe}} + r_\beta f_{\text{Pd}}][\exp \pi i(h + l) + \exp \pi i(k + l)], \quad (3.6)$$

となる。ここで占有確率 r_α , r_β と長範囲規則度 η の関係,

$$\eta = \frac{r_\alpha - x_\alpha}{1 - x_\alpha} = \frac{r_\beta - x_\beta}{1 - x_\beta}, \quad (x_\alpha = x_\beta = \frac{1}{2}), \quad (3.7)$$

を用いると次に示す消滅則が得られる:

$$(a) \ h, k, l \text{ が偶数または奇数のみのとき } F_{hkl} = 2(f_{\text{Fe}} + f_{\text{Pd}}), \quad (\text{基本格子反射}) \quad (3.8a)$$

$$(b) \ h, k, l \text{ が偶偶奇, 奇奇偶のとき } F_{hkl} = 2\eta(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Pd}}), \quad (\text{規則格子反射}) \quad (3.8b)$$

$$(c) \text{ それ以外のとき, } F_{hkl} = 0. \quad (\text{消滅}) \quad (3.8c)$$

ここで, (a)が基本格子反射に対応する構造因子であり, (b)が規則格子反射に対応する構造因子である。L1₀型規則構造の場合, 回折を起こす規則格子反射の指数は, (偶, 偶, 奇) または (奇, 奇, 偶)の組み合わせである。

規則相の3種類のバリエーションに関しては, Fig. 3.6に示すように, 例えばfcc不規則相の結晶座標系で001 (あるいは010, 100) 反射の積分強度の測定を行えば, fcc不規則相の結晶座標軸の001 (あるいは010, 100) 方向に平行なc軸を持つバリエーションの存在を検出することができる。ゆえに各々のバリエーションに対する規則格子反射の積分強度を独立に測定することにより, 体積分率を決定することができる。

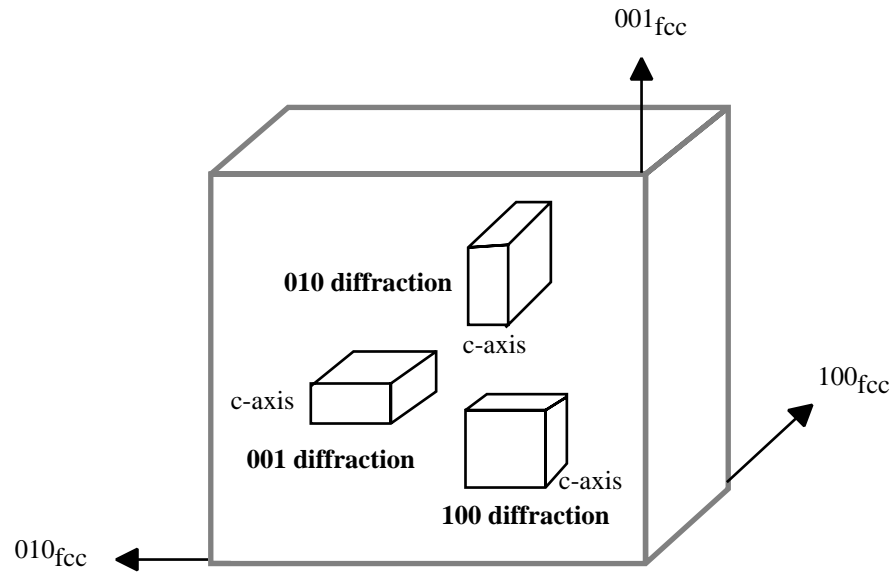


Fig. 3.6 The three kinds of variants of the ordered phase and fcc disordered matrix. This indicates the relation between the three c-axes of the ordered phase and the axis of the fcc disordered matrix.

3-4 (3) 積分強度からの評価

単一バリエーションの規則相からなるFePd合金の単結晶試料においては、基本反射格子および規則格子反射の回折強度は、

$$I_F = KL_P(\theta_F)A(\theta_F)T(\theta_F)(f_{Fe} + f_{Pd})^2, \quad (3.9)$$

$$I_S^p = KL_P(\theta_S)A(\theta_S)T(\theta_S)(f_{Fe} - f_{Pd})^2\eta^2, \quad (3.10)$$

と表わされる。ここで、 K はある定数であり、 $L_P(\theta)$ はローレンツ偏光因子、 $A(\theta)$ は吸収因子、 $T(\theta)$ は温度因子であり、 θ_F 、 θ_S はそれぞれ基本格子反射、規則格子反射に対するBragg角である。両者の比から、長範囲規則度 η が求まる：

$$\eta = \left(\frac{I_S^p L_P(\theta_F) A(\theta_F) T(\theta_F)}{I_F L_P(\theta_S) A(\theta_S) T(\theta_S)} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{f_{Fe} + f_{Pd}}{f_{Pd} - f_{Fe}} \equiv C \left(I_S^p / I_F \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.11)$$

なお C は、1組の規則格子反射 S および基本格子反射 F に対する、ローレンツ・偏光因子、吸収因子、温度因子を含めた補正因子である。

実際は、FePdの規則化は核生成・成長過程を経て進行するので、規則化過程の途中段階では、長範囲規則度 η は試料全体において均一でない。試料は、規則度0のマトリクスと規則度 η をもつ3種類のバリエーションの規則相で、混合構成されているものとする。このときの規則相の体積分率を v_i とする。規

則相は、3種類のバリエントからなるので、各々のバリエントの体積分率 $v_{c//001}$, $v_{c//100}$, $v_{c//010}$ を用いて全規則相の体積分率 v_t を表わすと、

$$v_t = v_{c//001} + v_{c//100} + v_{c//010}, \quad (3.12)$$

である。先の § 3.3 (5) で述べたように、回折強度は混合物の体積分率に比例するので、

$$I_{001}^{c//001} = v_{c//001} I_{001}^p, \quad (3.13a)$$

$$I_{100}^{c//100} = v_{c//100} I_{100}^p, \quad (3.13b)$$

$$\text{薄板試料の場合} \quad I_{101}^{c//010} = v_{c//010} I_{101}^p, \quad (3.13c)$$

$$\text{円柱試料の場合} \quad I_{010}^{c//010} = v_{c//010} I_{010}^p, \quad (3.13c')$$

となる。ここで、 $I_{001}^{c//001}$, $I_{100}^{c//100}$, $I_{101}^{c//010}$ ($I_{010}^{c//010}$) は、それぞれ、c軸がfccマトリクスの001, 100, 010方向に平行なバリエントから回折されるX線強度である。全てのバリエントの長範囲規則度が等しいとした場合、

$$\eta^2 = C^2 \frac{I_{001}^{c//001}}{I_{002}} \frac{1}{v_{c//001}} = C^2 \frac{I_{100}^{c//100}}{I_{200}} \frac{1}{v_{c//100}} = C^2 \frac{I_{101}^{c//010}}{I_{202}} \frac{1}{v_{c//010}} \left(= C^2 \frac{I_{010}^{c//010}}{I_{020}} \frac{1}{v_{c//010}} \right), \quad (3.14)$$

が成立するので、 η が与えられれば、3種類のバリエントの規則相の体積分率 $v_{c//001}$, $v_{c//100}$, $v_{c//010}$ が決定される。

平衡規則度 η は723Kおよび873Kのいずれにおいても $\eta = 1$ として計算した。実際は723Kおよび873Kの規則度は1より小さく、また723Kの規則度と873Kの規則度を比較すると873Kの方が小さい値をとる。723Kおよび873Kでの平衡規則度をともに1として計算すると、規則相の生成割合を実際より低く評価することになる。しかし、第6章で示されるように、fcc / L1₀相転移は強い1次相転移であるので、相転移温度直下においても規則度の低下はほとんどなく、長範囲規則度は約0.85という高い値をとることが示されている。この場合、体積分率は約28%程度は低く見積もられる。しかし、議論の主な対象となるのは各温度で生成する3種類のバリエントの体積分率であり、これは規則度に依存しない。

円柱試料と薄板試料ではマトリクス中の規則相の体積分率（生成割合）を評価する際に用いた反射指数が異なる。円柱試料では100, 200, 010, 020, 001, 002反射を、薄板試料では100, 200, 101, 202, 001, 002反射を用いた。その理由は以下のとおりである。

X線のビーム径はおよそ0.3-1mm ϕ であるので、長さが3-5mm程度ある円柱試料では、全ての4軸角において、すべての100および200系統の反射は、同一のフォトンエネルギー量を照射されて回折を起こしている。よって、同系統の反射を用いるのが、X線回折強度の測定では好ましい。

薄板試料における測定の概略図をFig. 3.7に示す. 100, 200反射および001, 002反射強度は, $\phi = 0^\circ$ に保持したまま, それぞれ, $\chi = 0^\circ$ および $\chi = 90^\circ$ において測定可能である. しかし, 010, 020反射を測定する際は $\phi = 90^\circ$ となり, Bragg角が小さいので入射ビームと薄板試料がほぼ平行になるので, 試料は入射X線にほとんど照射されなくなる. したがって, 反射強度が小さくなり, 検出が困難になる. また, 100, 200, 001, 002反射強度の測定においては, 試料を透過した回折X線強度を測定しているのに対し, 010, 020反射の測定においては, (透過可能な薄い試料における) 背面反射のX線強度を測定している (この場合は吸収補正は困難). 「透過回折X線強度の測定」に統一するため, および, 同一試料で3種類のバリエーションの規則相の生成量を評価するために, 010バリエーションについては101反射強度と202反射強度を用いた.

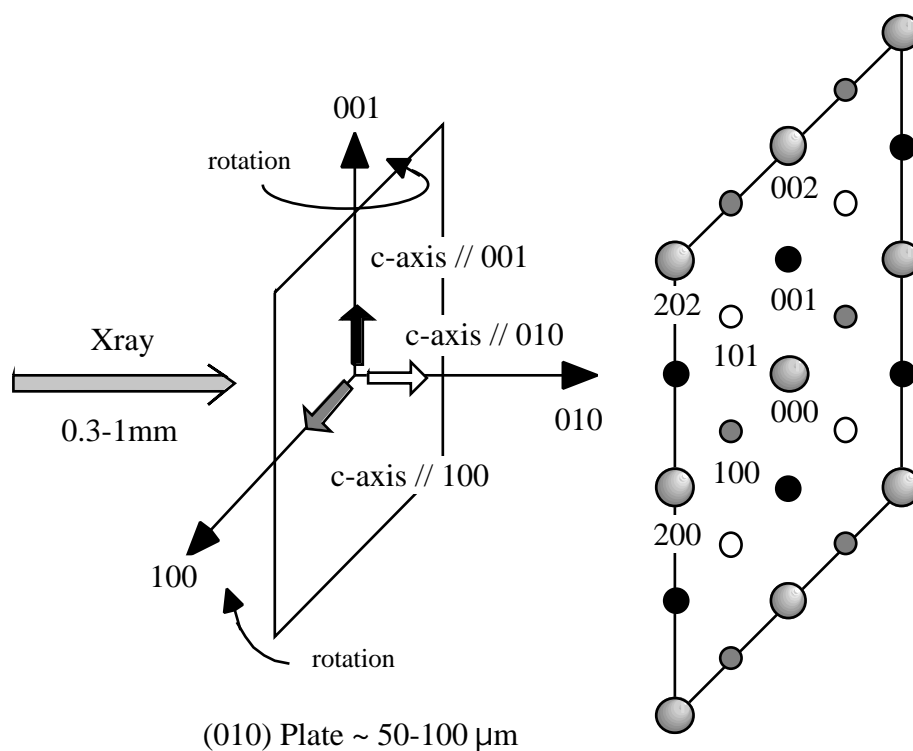


Fig. 3.7 Illustration indicating the setting way of the plate specimens in the 4-circle X-ray diffractometer. The volume fraction of each variant can be measured independently from the intensity of each superlattice diffraction.

3.4 (5) 積分強度の補正

(i) 吸収因子

円柱試料に対するX線吸収の正確な補正は一般に困難である. これに加え, 本実験では試料成形の段階で理想的な円柱に成形出来ておらず, 円柱試料の長さ方向が[001]方向と完全に一致していなかったため, 吸収補正は行わなかった. 薄板試料の板厚は, ダイレクトビームのカウント数とダイレクトビー

Δに板厚方向が平行になるように薄板試料をセットしたときのカウント数の比をとることにより計算した。 I_0 を入射X線の強度とすると、厚さ t の物質を通過したX線の強度 I_x は

$$I_x = I_0 \exp[-(\mu/\rho)\rho t], \quad (3.15)$$

となる。 μ/ρ は質量吸収係数であり物質固有の値である。 n 種類 (2種類以上) の元素を含む物質の質量吸収係数は、各成分の質量吸収係数の重量による比例配分で求められる：

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{j=1}^n w_j \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_j. \quad (3.16)$$

組成比が 1 : 1 のFePdの重量比は $w_{\text{Fe}} : w_{\text{Pd}} = 0.344 : 0.656$ となる。AgK およびMoK に対するFeおよびPdの質量吸収係数の値をTable 3-I に示す。また、FePdの密度 $9.837 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ を用いて求めたFePd合金のAgK とMoK に対する質量吸収係数 [Sasaki 90]、線吸収数係数をTable 3-II に示す。

Table 3-I Mass attenuation factors of Fe and Pd atoms against AgK and MoK .

	Density (g / cm ³)	$\mu / \text{ (cm}^2 / \text{g)}$	
		AgK	MoK
Fe	7.87	18.8	37.74
Pd	12.00	11.9	24.42

Table 3-II Attenuation factors of FePd alloy against AgK and MoK .

	$\mu / \text{ (cm}^2 / \text{g)}$	$\mu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
AgK	14.27	140.37
MoK	29.00	285.27

線吸収係数の値と透過ビームとダイレクトビームの強度比および式(3.15)を変形した式、

$$t = -\frac{1}{(\mu/\rho)\rho} \ln\left(\frac{I_x}{I_0}\right), \quad \left[\leftrightarrow \mu t = -\ln\left(\frac{I_x}{I_0}\right) \right], \quad (3.17)$$

を用いて板厚 t を計算できる。入射X線の行路を r_p 、回折X線の行路を r_d とすると、透過したX線の強度 I_t は吸収のない場合の強度 I_0 を用いて、

$$I_t = I_0 \int \exp[-\mu(r_p + r_d)] dv, \quad (3.18)$$

で与えられる。薄板試料は $\theta = 0$ の場合の入射X線に対して垂直にセットされているので、Fig. 3.8に示されるように、板厚が t の場合、001規則反射および002基本反射を測定する場合のX線の試料内部の通過距離は、回折角をそれぞれ θ_{001} 、 θ_{002} とすると、

$$l_1^S \cos \theta_{001} + l_2^S \cos \theta_{001} = t \quad (001 \text{規則反射の場合}), \quad (3.19a)$$

$$l_1^F \cos \theta_{002} + l_2^F \cos \theta_{002} = t \quad (002 \text{基本反射の場合}), \quad (3.19b)$$

となる。これより、吸収補正に用いる以下の式が得られる：

$$\frac{A(\theta_{002})}{A(\theta_{001})} = \frac{\exp\{-\mu(l_1^F + l_2^F)\}}{\exp\{-\mu(l_1^S + l_2^S)\}} = \exp\left[-\mu t \left(\frac{1}{\cos \theta_{002}} - \frac{1}{\cos \theta_{001}}\right)\right], \quad (3.20a)$$

$$\frac{A(\theta_{202})}{A(\theta_{101})} = \frac{\exp\{-\mu(l_1^F + l_2^F)\}}{\exp\{-\mu(l_1^S + l_2^S)\}} = \exp\left[-\mu t \left(\frac{1}{\cos \theta_{202}} - \frac{1}{\cos \theta_{101}}\right)\right]. \quad (3.20b)$$

ただし、薄板形状の試料における吸収補正因子の比のみを求めるには、具体的な線吸収係数 μ の値を知る必要は無く、式(3.4.4)を用いて μt の値を計算しておき、それを式(3.4.9)あるいは式(3.4.10)に代入するだけでよい。しかし、円柱形状の試料の吸収因子を計算する際は、具体的な線吸収係数 μ の値を知っておく必要がある。

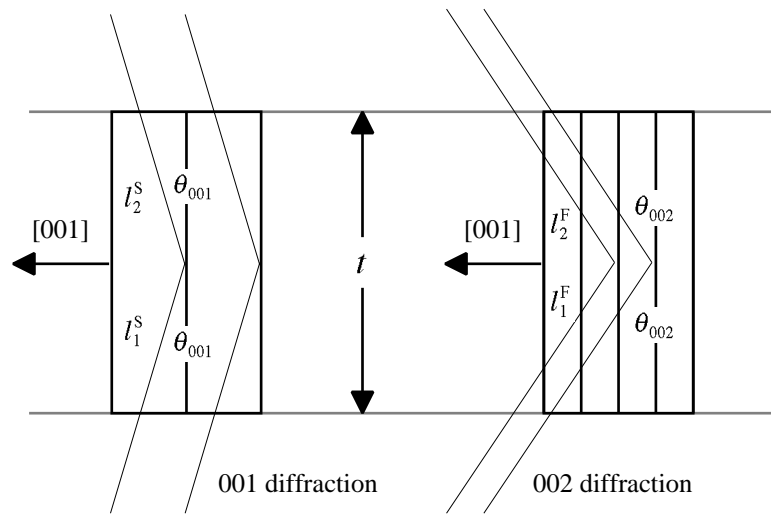


Fig. 3.8 X-ray transmitting throughout the plate-shape specimen of thickness t .

(ii) 温度因子

本系においてはfcc不規則相からL1₀規則相が生成するため、観測される基本格子反射には、fcc不規則相からの回折とL1₀規則格子からの回折が混合されている。すなわち、温度因子の補正は、規則相と不規則相の混在状態での温度因子を用いるべきである。また、規則格子反射は生成している規則相のみからの回折であるので、規則相の温度因子を用いるべきである。しかしながら、それらの値を、独立に求めることは困難であるので、本実験では、単一バリエーション構造からなる規則相において測定された基本格子反射および規則格子反射の温度因子を用いることにした。(単一バリエーション構造からなる規則相は後の実験結果でも示すが、応力下徐冷により作製されたものである。)

基本および規則格子反射強度のそれぞれに対する温度因子は次式で与えられる：

$$T(\theta) = \exp\left[-2B\left(\sin\theta/\lambda\right)^2\right]. \quad (3.21)$$

すなわち、基本格子反射Fおよび規則格子反射Sの温度因子は、異なる係数 B_F および B_S を用いて、

$$T(\theta_F) = \exp\left[-2B_F\left(\sin\theta_F/\lambda\right)^2\right], \quad (3.22a)$$

$$T(\theta_S) = \exp\left[-2B_S\left(\sin\theta_S/\lambda\right)^2\right], \quad (3.22b)$$

で与えられる。これより温度因子の補正に対し、以下の式を用いることになる：

$$\frac{T(\theta_{002})}{T(\theta_{001})} = \frac{\exp\left[-2B_F\left(\sin\theta_{002}/\lambda\right)^2\right]}{\exp\left[-2B_S\left(\sin\theta_{001}/\lambda\right)^2\right]}, \quad \frac{T(\theta_{202})}{T(\theta_{101})} = \frac{\exp\left[-2B_F\left(\sin\theta_{202}/\lambda\right)^2\right]}{\exp\left[-2B_S\left(\sin\theta_{101}/\lambda\right)^2\right]}. \quad (3.23)$$

式(3.23)を用いる際には、係数 B_S および B_F を求める必要がある。式(3.9)に式(3.23)を代入して式変形した後、両辺について対数をとると、

$$\ln \frac{I_F}{L_P(\theta_F)A(\theta_F)(f_{Fe} + f_{Pd})^2} = \ln K - 2B_F \left(\frac{\sin\theta_F}{\lambda}\right)^2, \quad (3.24a)$$

$$\ln \frac{I_F}{L_P(\theta_F)A(\theta_F)(f_{Fe} - f_{Pd})^2} = \ln(K\eta^2) - 2B_S \left(\frac{\sin\theta_S}{\lambda}\right)^2, \quad (3.24b)$$

となる。各々の基本格子反射強度を吸収因子および結晶構造因子の2乗で割り $(\sin\theta_F/\lambda)^2$ の関数として

表すと直線になり、傾きが $-2B_F$ となる。図3.2に $\ln[I/(L_pAF^2)]$ の $(\sin\theta_F/\lambda)^2$ 依存性を示す。ただし、 F は基本格子反射の場合は $F = f_{Fe} + f_{Pd}$ であり、規則格子反射の場合は $F = f_{Fe} - f_{Pd}$ である。

温度因子を求めるのに用いた反射指数は以下の通りである。用いた反射指数は、規則格子反射に対しては002, 004, 006反射であり、基本格子反射に対しては001, 003, 005反射である。(AgK の場合における005反射の精度良く測定できなかった)。式(3.24b)のフィッティングの際に、長範囲規則度の値も同時に求めることができる。以上の方法で求めた B_F および B_S の値を Table 3-III に示す。

温度因子はX線の波長によらずほぼ一定値をとるものと思われる。しかし、Table 3-3 に示すようにAgK とMoK で得られた基本格子反射および規則格子反射に対する B の値は異なっている。特に、規則格子反射に対する B の値がAgK とMoK で大きく異なるのは、fittingにより B の値を求める際に用いた反射(回折点)の数が、X線源の種類(波長)により異なるためと考えられる。なお、長範囲規則度 η の値は、AgK の測定値を用いると $\eta = 0.879$ 、MoK の測定値を用いると $\eta = 0.884$ となり、両者においてほぼ一致している。 B の値の違いにより温度因子にどの程度の違いがみられるかを調べた。結果をTable 3-IV に示す。補正値は1%程度しか変化せず、体積分率を議論する上ではほとんど影響がない。

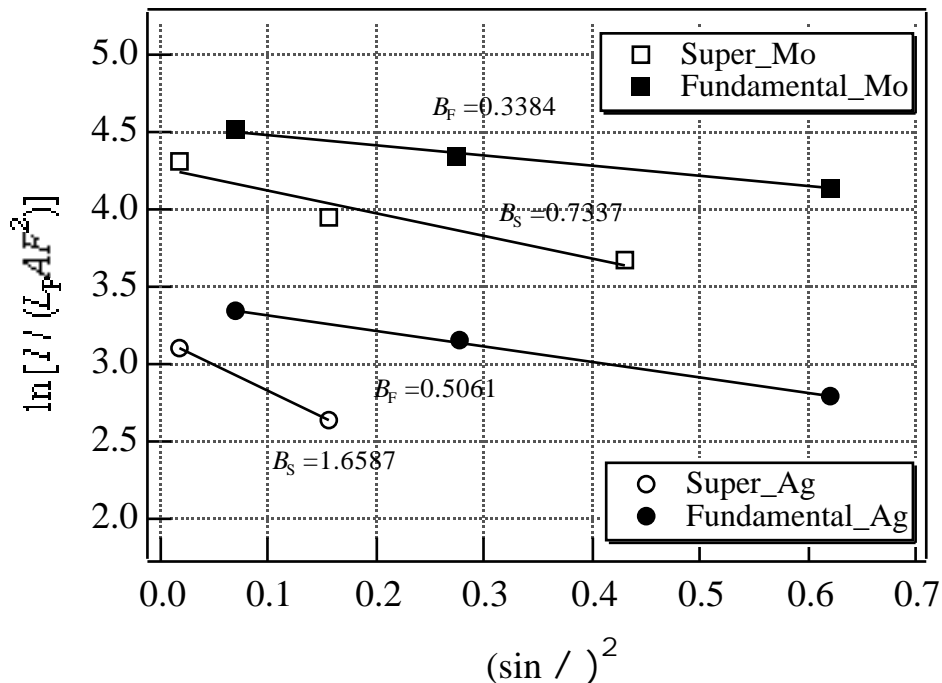


Fig. 3.9 Analysis for obtaining the thermal correction factor T for FePd alloy.

Table 3-III The values of coefficient B of the superlattice and fundamental reflections in FePd.

AgK		MoK	
B_S (\AA^2)	B_F (\AA^2)	B_S (\AA^2)	B_F (\AA^2)
1.6587	0.5061	0.7337	0.3384

Table 3-IV The ratio of thermal correction factors.

	$T(\theta_{002}) / T(\theta_{001})$	$T(\theta_{202}) / T(\theta_{101})$
AgK	0.9876	0.9754
MoK	0.9792	0.9587

(iii) 異常分散の補正

原子散乱因子は、散乱ベクトルの大きさ（正確には半分の） $\sin\theta/\lambda$ の関数として表わすことができるので、X線源の波長 λ には無関係になる。しかし厳密には、原子散乱因子は $f = f^0 + \Delta f' + i\Delta f''$ の形で表わされ、 $\Delta f'$ 、 $\Delta f''$ は波長 λ に依存し、散乱角には依存しない。これらを異常分散項と呼ぶ。吸収端近傍において、その値は無視できなくなるほど異常に大きくなるので、そのように呼ばれるが、厳密には、吸収端近傍における測定でない場合も、この効果を考慮するべきである。

具体的には、式(3.9)の式の $I_{hkl} = F_{hkl}^2$ に相当する項を $F_{hkl}F_{hkl}^*$ で置き換える。このとき基本格子反射と規則格子反射の $F_{hkl}F_{hkl}^*$ は、

$$F_{hkl}F_{hkl}^* = 2 \left[(f_{Fe} + \Delta f'_{Fe} + i\Delta f''_{Fe}) + (f_{Pd} + \Delta f'_{Pd} + i\Delta f''_{Pd}) \right] \times 2 \left[(f_{Fe} + \Delta f'_{Fe} - i\Delta f''_{Fe}) + (f_{Pd} + \Delta f'_{Pd} - i\Delta f''_{Pd}) \right]$$

$$= 4 \left[(f_{Fe} + \Delta f'_{Fe} + f_{Pd} + \Delta f'_{Pd})^2 + (\Delta f''_{Fe} + \Delta f''_{Pd})^2 \right], \quad (3.25a)$$

$$F_{hkl}F_{hkl}^* = 2\eta \left[(f_{Fe} + \Delta f'_{Fe} + i\Delta f''_{Fe}) - (f_{Pd} + \Delta f'_{Pd} + i\Delta f''_{Pd}) \right] \times 2\eta \left[(f_{Fe} + \Delta f'_{Fe} - i\Delta f''_{Fe}) - (f_{Pd} + \Delta f'_{Pd} - i\Delta f''_{Pd}) \right]$$

$$= 4\eta^2 \left[(f_{Fe} + \Delta f'_{Fe} - f_{Pd} - \Delta f'_{Pd})^2 + (\Delta f''_{Fe} - \Delta f''_{Pd})^2 \right], \quad (3.25b)$$

となる。異常分散項の値をTable 3-V に示す [Sasaki 90].

Table 3-V Anomalous dispersion factors of Fe and Pd atoms.

Wave length (Å)	Fe		Pd	
	f'	f''	f'	f''
MoK (0.709260)	0.3463	0.8444	- 0.9988	1.0072
AgK (0.559360)	0.2886	0.5448	- 1.9556	0.6546

3-5 3種類のバリエーションの体積分率の解析結果

4軸X線回折法により測定した001規則格子反射および002基本格子反射から解析した結果を、円柱試料と薄板試料の場合について表および図で示す。結果を示す前に、表とサンプルについての補足説明をする。

表中の太字は、[001]方向に圧縮した試料においては、応力方向に平行なc軸を持つバリエーションの体積分率を示す。円柱（形状の）試料における結果の表において同じ時効処理条件でもサンプル番号が異なるのは、円柱試料を時効処理した試料の違う部分から切り出していることを示し、同じサンプル番号でも「'」がついているものはそのサンプルを4軸X線装置で測定した後に電解研磨により径を細くし再度測定したことを示す。また、薄板（形状の）試料における結果の表において同じ時効処理条件でもサンプル番号が異なるのは、薄板試料を時効処理した試料の違う部分から切り出していることを示し、同じサンプル番号でも「'」がついているものは、サンプル内での測定箇所が異なることを示す。

3-5 (1) [001] 方向に圧縮応力を負荷した場合の規則相の生成量とその配向度

(i) 723Kで1時間の等温時効における結果

円柱試料で測定した際の配向度と規則相の生成量の応力依存性を、Table 3-VIおよびFig. 3.10に示す。同一の試料から切り出したサンプルであるにも関わらず、サンプルが異なると、配向度および生成量が全く異なることがわかる。つまり、FePd合金の規則化は、非常に不均一に進行することを示唆している。状態図からもわかるように、Pd原子の組成がちょうど50at%の試料は、組成の変化をとみなわない (congruent) 凝固が起こるので、単結晶試料の組成は均一と考えられる。すなわち、配向度の空間不均一は、組成の不均一によるものではない。このように、同一試料内において配向度および規則相生成における不均一があるので、この解析結果から応力効果を正確に議論することはできない。しかし、試料の部位によっては、応力配向 (33%以上) していることがわかる。

円柱形状の試料に照射されるX線および回折X線の概略図をFig. 3.11に示す。X線源がMoK の場

合, $\mu t = 1$ になる浸透深さは約0.035mmである. すなわち, 直径が太い (0.1-0.2mm) 円柱試料においては, その側面のみからX線は回折されることになり, 内部の情報は吸収のため得ることができなくなっている. つまり, 狭い領域の情報しか得ることのできない円柱形状の試料は, 配向度の評価に適していない. そこで, 試料内部のより広範囲の情報を得るため, Fig. 3.7に示すような薄い平板状の試料をX線に透過させる方法を採用することにした. この方法は, 円柱試料を数本並べて同時にX線を透過させることに対応する. 以後, 配向度・生成量に関しては, 薄板試料を用いて評価した結果から議論する.

Table 3-VIIおよびFig. 3.12に薄板試料で測定した際の配向度と規則相の生成割合の応力依存性を示す. 測定結果より, 723Kでは円柱試料および薄板試料で得られる結果が異なる. 平均化されると, 応力の大きさと応力方向に平行なc軸を持つバリエーションの体積分率に相関はみられない. また, 負荷する応力が大きくなると規則相の生成量が減少する傾向がある.

Table 3-VI Results obtained for annealing at 723K with or without a compressive stress, which were estimated using the columnar-shape samples.

Condition		Volume-ratio of the variants / %			Amount of the ordered phase / %
		c//x	c//y	c//z	
0MPa	sample 1	41	55	4	29
	sample 1'	39	54	7	32
40MPa	sample 1	26	24	50	20
	sample 2	29	31	40	17
80MPa	sample 1	35	30	35	4
	sample 2	30	29	41	46

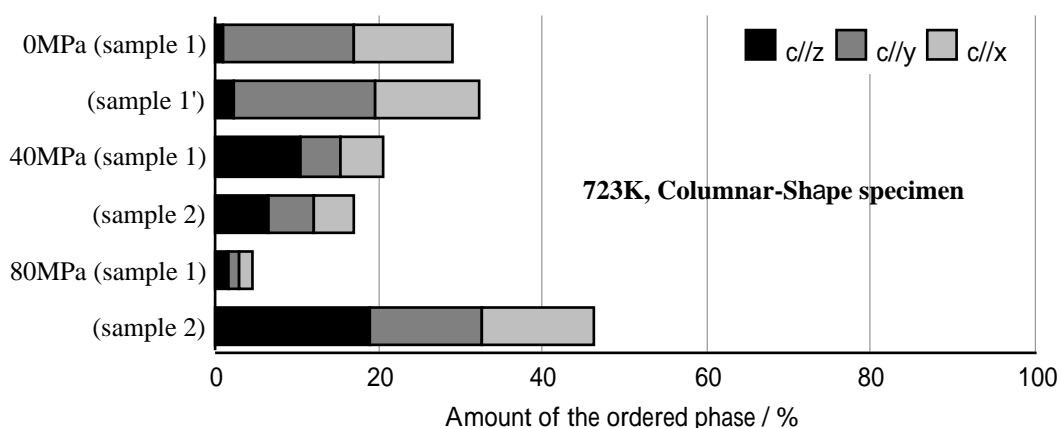


Fig. 3.10 Stress dependence of the degree of orientation of the three types of the variants (Columnar-shape samples).

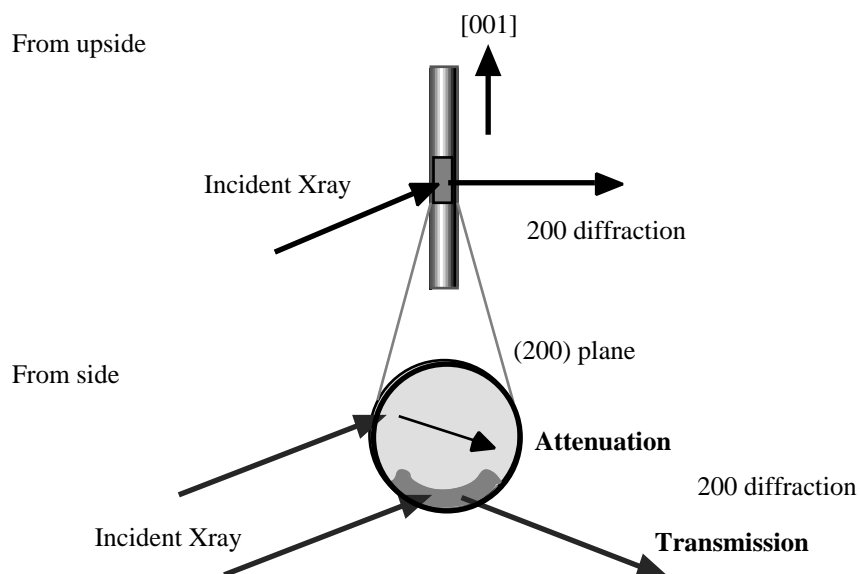


Fig. 3.11 Schematic figure indicating the region (hatched) from which the transmission X-ray-diffraction can be detected.

Table 3-VII Results obtained for annealing at 723K with or without a compressive stress, which were estimated using the plate-shape samples.

Ageing condition		Volume-ratio of the variants / %			Amount of the ordered phase / %
		c//x	c//y	c//z	
0MPa	sample 1	30	6	64	29
	sample 1'	75	2	23	34
	sample 2	5	34	61	25
	sample 2'	11	57	32	24
40MPa		29	41	30	9
80MPa		24	52	24	3

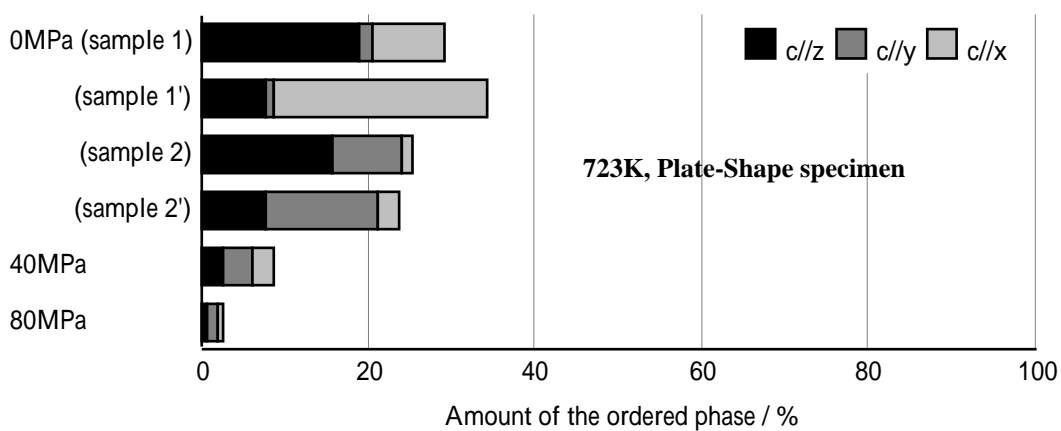


Fig. 3.12 Stress dependence of the degree of orientation of the three types of the variants for annealing at 723K. (Plate-shape samples).

(ii) 873Kで1時間の等温時効における結果

Table3-VIII およびFig. 3.13の(a)に円柱試料および(b)に薄板試料で測定した際の配向度と規則相の生成割合の応力依存性を示す。873Kでは円柱試料および薄板試料とも負荷する応力が大きくなると応力方向に平行なc軸を持つバリエーションの体積分率が増加し、規則相の生成量も増加する傾向がある。40MPaの応力負荷では、およそ60%程度の配向度を示しており、80MPaの応力負荷ではほぼ100%の配向度を示している。応力によりバリエーション配向が起こっている場合は、円柱試料および薄板試料の両者において、配向度および生成量の傾向はよく一致を示している。

Table 3-VIII Results obtained for annealing at 873K with or without a compressive stress, (a) the columnar-shape samples and (b) the plate-shape samples.

(a) The columnar-shape samples					
Condition		Volume-ratio of the variants / %			Amount of the ordered phase / %
		c//x	c//y	c//z	
0MPa	sample 1	22	35	44	8
	sample 1'	23	38	39	8
40MPa	sample 1	26	36	38	23
	sample 1'	29	31	40	22
	sample 2	10	12	78	14
80MPa		1	1	98	36
(b) The plate-shape samples					
Ageing condition		Volume-ratio of the variants / %			Amount of the ordered phase / %
		c//x	c//y	c//z	
0MPa		19	57	24	2
40MPa		20	17	62	14
80MPa	sample 1	0	0	100	57
	sample 1'	0	0	100	47

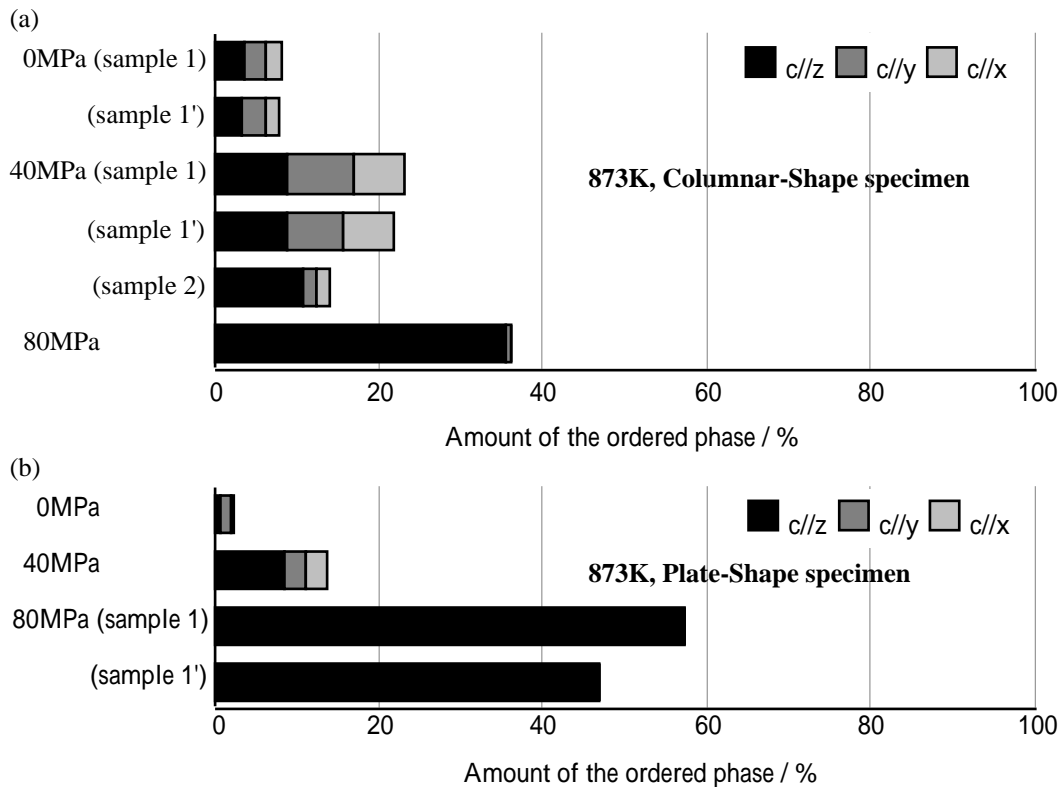


Fig. 3.13 Stress dependence of the degree of orientation of the three types of the variants for annealing at 873K. (a) the columnar-shape samples and (b) the plate-shape samples.

3-5 (2) 応力効果の出現段階

配向度の時効温度・応力依存性を調べた結果から、873Kで80MPaの応力を負荷し1時間時効した場合に応力効果が顕著に見られることがわかった。FePd合金の規則化は、核生成・成長過程により進行する。応力配向メカニズムを考察する上で、応力効果が核生成段階、成長段階のいずれで顕著であるのかを明らかにすることは重要である。そこで最も応力効果が顕著に見られた熱処理条件(873Kで80MPaの応力負荷)をもとに、以下に示す時効処理を行った。

(i) 熱処理

873Kにおける60分の規則化処理を、前半30分で核生成が終了し後半30分で成長が起こるとして分割した。そしてFePdの不規則相単結晶試料に、以下に示す4種類の時効処理を行った。

- #1. 30分の自由時効
- #2. 30分の応力下時効
- #3. 前半30分の自由時効, 後半30分の応力下時効 (合計60分時効)
- #4. 前半30分の応力下時効, 後半30分の自由時効 (合計60分時効)

なお「自由時効」とは応力を負荷しないで時効することを示し、「応力下時効」とは不規則相単結晶

試料の [001] 方向に80MPaの応力を負荷して時効することを示している。熱処理図をFig. 3.14に示す。これら1-4の時効処理を施した試料について、4軸X線回折装置を用いて3種類のバリエントの体積分率および規則相の生成割合を評価した。これらと先のセクションに示されている、

#5. 60分の自由時効

#6. 60分の応力下時効

の結果とを組み合わせることにより、873Kで60分の時効をする際に応力を負荷する段階によって、3種類のバリエントの体積分率および規則相の生成割合がどのように変化していくかを知ることができる。

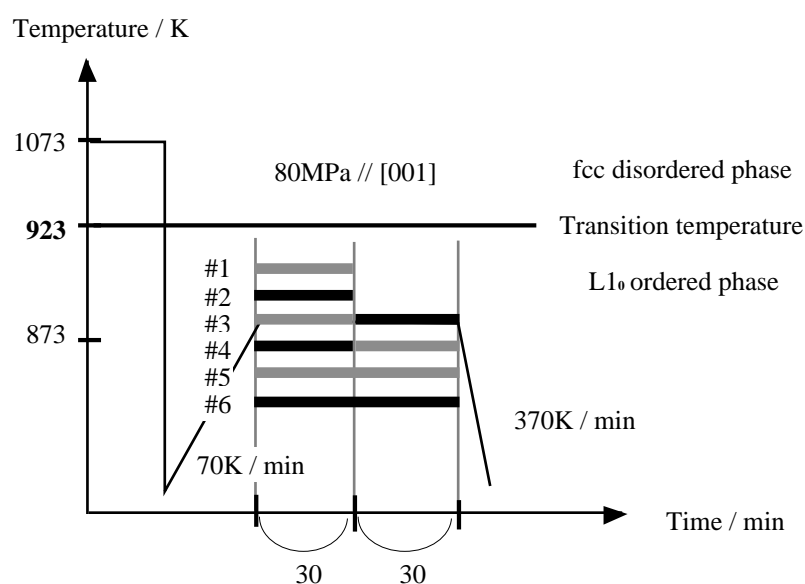


Fig. 3.14 Heat treatment diagram for the isothermal annealing under stress. The bold lines indicate 'application of the stress' and the gray lines indicate 'no-application of the stress'.

(ii) 規則相の生成量および配向度の応力負荷段階依存性

Table 3-IX およびFig. 3.15に、薄板試料における測定結果を示す。なお表中の太字は応力方向に平行なc軸を持つバリエントの体積分率を示す。また表において同一時効処理を施したものでサンプル番号が異なるのは、薄板試料を時効処理をした試料の異なる部分から切り出していることを示す。グラフは、平均値を示している。

前半30分の時効の際に応力を負荷しない場合は3種類のバリエントの体積分率に顕著な差がみられず、また規則相の生成割合も低い。引き続き行う後半30分の時効において応力を負荷する場合としない場合で、3種類のバリエントの体積分率に顕著な差はみられない。また規則相の生成割合がほとんど変化しない。一方、前半30分の時効の際に応力を負荷する場合は、応力方向に平行なc軸を持つバリエントが優先的に生成し、かつ規則相の生成割合が高くなる。引き続き行う後半30分の時効において、応力

負荷の有無に拘わらず生成する規則相は全て応力方向に配向し、かつ規則相の生成割合が前半30分の時効が終了した段階と比べて飛躍的に高くなる。ここで注目すべきことは、前半30分の時効で生成した応力方向に配向していないバリエーションが、後半30分の時効で応力方向に再配向することである。

この実験から、応力効果は核生成段階を含む前半段階に顕著に現れることが明らかとなった。しかし、前半30分に応力を負荷せずに後半30分に応力を負荷する時効処理では、規則化はほとんど進行しておらず、「成長段階で応力効果がない」と結論づけることはできない。

Table 3-IX Stress effect on the separated stage of the heat treatment (873K, 80MPa). The samples are plate-shape.

Ageing condition		Volume-ratio of the variants / %			Amount of the ordered phase / %
		c//x	c//y	c//z	
0.5h 0MPa		25	47	27	5
0.5h 80MPa		20	15	65	22
1st 0.5h 80MPa	sample 1	0	0	100	87
2nd 0.5h 0MPa	sample 2	0	0	100	87
1st 0.5h 0MPa	sample 1	35	33	32	17
2nd 0.5h 80MPa	sample 2	29	41	30	9

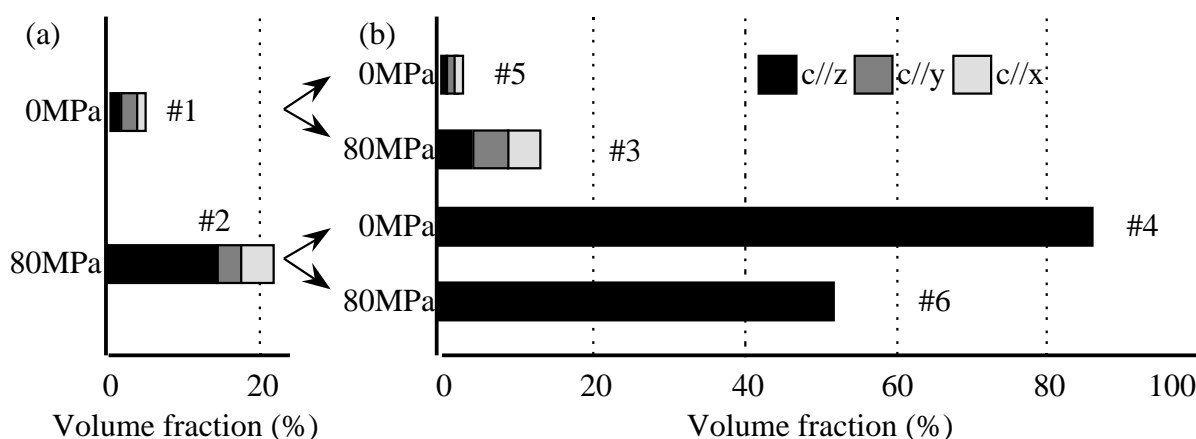


Fig. 3.15 Volume fractions of the three types of variants by the successive isothermal annealings at 873K with or without the compressive stress. (a) After 0.5h and (b) after further 0.5h.

3-5 (3) 双晶粗大化に及ぼす応力効果

先の結果で、応力効果は、規則化の初期段階で顕著であることが示された。しかし、原理的には、双晶界面が存在する双晶規則状態のある001方向に圧縮応力を負荷すれば、双晶の粗大化により双晶界面が減少・消滅し、優先バリエーションによって占められる規則相が生成することが期待される。そこで、3種

類のバリエントが混在した規則相状態の試料の001方向に、80MPaの圧縮応力を負荷して873Kで10時間の等温時効処理を施した。

Fig. 3.16に200回折のX線プロファイルを示す。圧縮応力を負荷する前の規則相には、明らかに200および002回折強度がおよそ2 : 1の比で観察される。しかし、応力下時効後のプロファイルにも、同様に両者の回折ピークが観察された。これは、双晶界面が消滅せずに、単一バリエント構造が形成されていないことを示している。このように、顕著な応力効果が観察された同一の温度・応力においても、双晶を応力負荷によって、消滅させることは困難であり、顕著な応力効果は、規則化過程の初期段階においてのみ現れると考えられる。

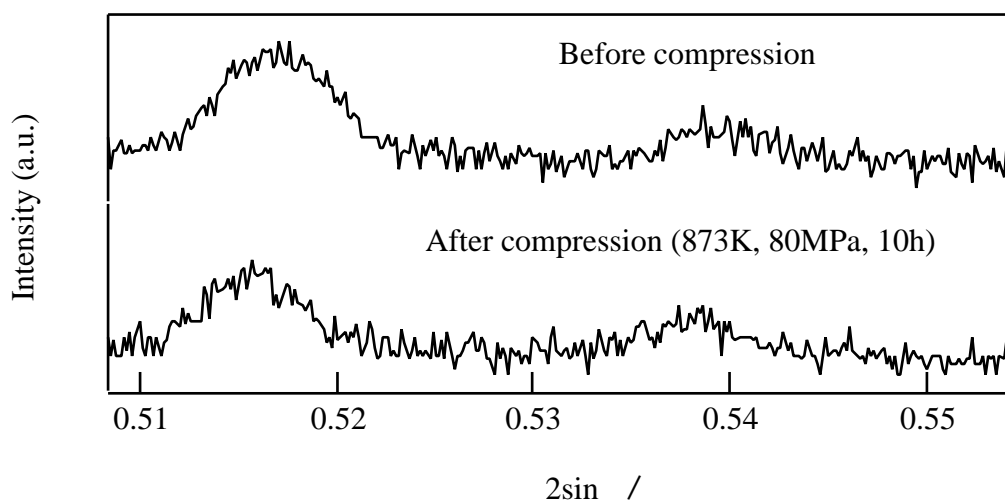


Fig. 3.16 Xray peak profile of {200} diffractions in the ordered phase consisting of the three types of variants. (a) Before and (b) after the annealing under 80MPa.

3-5 (4) 応力下徐冷における結果

Fig. 3.17に円柱試料で測定した際の徐冷した際の配向度と規則相の生成割合の応力依存性を示す。10MPa以上の応力を負荷する場合は、応力方向に平行なc軸を持つバリエントのみが生成しマトリクス中に不規則相が残っていない状態となる。つまり、完全に相変態は終了していることがわかる。一方、5MPaの応力を負荷して徐冷した場合および応力を負荷せずに徐冷した場合は、3種類のバリエントが等しい体積分率で生成し規則相の生成量も少ない状態となる。

Fig. 3.18に、単結晶試料を用いて測定した200回折のX線プロファイルを示す（測定は2軸X線回折計による）。(a)は1073Kから急冷し不規則状態を凍結した試料、(b)は徐冷する歳に応力を負荷しなかった試料および(c)は40MPaの応力下で徐冷した試料における結果である。なお、(c-1)は圧縮面にX線を照射する場合であり、(c-2)は圧縮面に垂直な面にX線を照射した場合の結果である。この(b)および(c)の比較からも明らかなように、0MPaにおける徐冷処理においては、規則化は途中段階であり、完全に終了は

していないが、40MPaの応力下では相変態は完了しており、また、単一バリエーション構造を示している。さらに、(b)からわかるように、この熱処理においては、fccマトリクス中に $L1_0$ 規則相が核生成・成長過程を経て相変態が進行していることがわかる。(なお円柱試料の測定であるので、X線測定に関する補正は成されていない。)

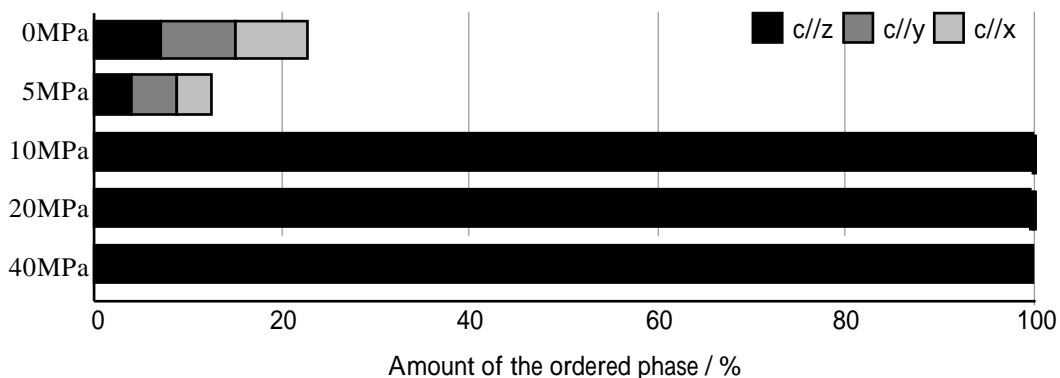


Fig. 3.17 Stress dependence of the volume fractions of the variants obtained for the slow-cooling across the transition temperature.

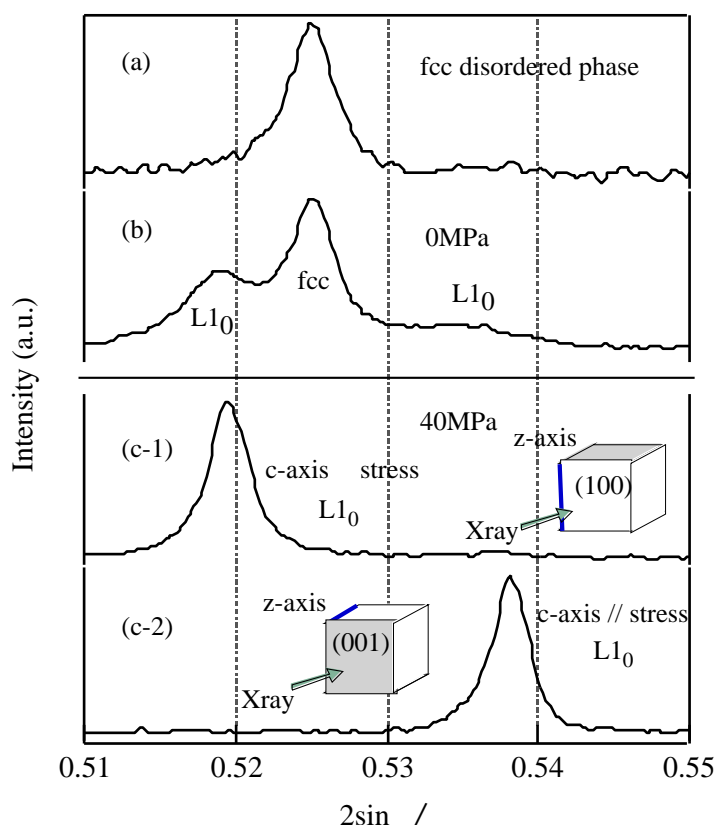


Fig. 3.18 X-ray peak profiles of $\{200\}$ diffractions for (a) the quenched disordered phase, (b) the specimen slow-cooled across the transition temperature without the stress and (c) with the stress of 40MPa.

比較のため、低温（673K）で40MPaの応力下で1時間時効した場合の200ピークプロファイルを示す（測定は4軸X線回折計による）。このピークプロファイルは、応力によって60%程度のバリエーション配向している円柱試料の部位において測定したものである。002回折は、応力方向に平行なc軸をもつバリエーションによるものである。高温徐冷における規則化の場合のピークプロファイルとは全く異なることがわかる。通常の3種類のバリエーションと不規則相が混在している状態では、Fig. 3.18 (b)のような3本の200ピークが存在するが、この場合は、Fig. 3.18 (c)と同様に、1本の回折ピークしか見られない。つまり、単一バリエーションに近い状態である。しかし、軸比は $c/a = 0.981$ であり、673Kにおける熱平衡状態の軸比（ $c/a \approx 0.965$ ）には到達していない。つまり、規則化の途中段階である。200および020回折ピークはfcc不規則相の回折ピーク位置に近いので「fcc相による回折ピークが存在しない」ということは断定できないが、002回折ピークプロファイルにはfcc相による回折ピークが観察されていないことから、fcc不規則相は存在しないといえる。したがって、673Kにおける規則化では、その途中過程においてもfcc不規則相は存在していない。以上のピークプロファイルから、明らかに、高温徐冷の場合と低温での規則化においては相変態モードが異なることが示唆される。そこで、723Kがスピノーダル規則化であることを確認するための追加実験を行った。

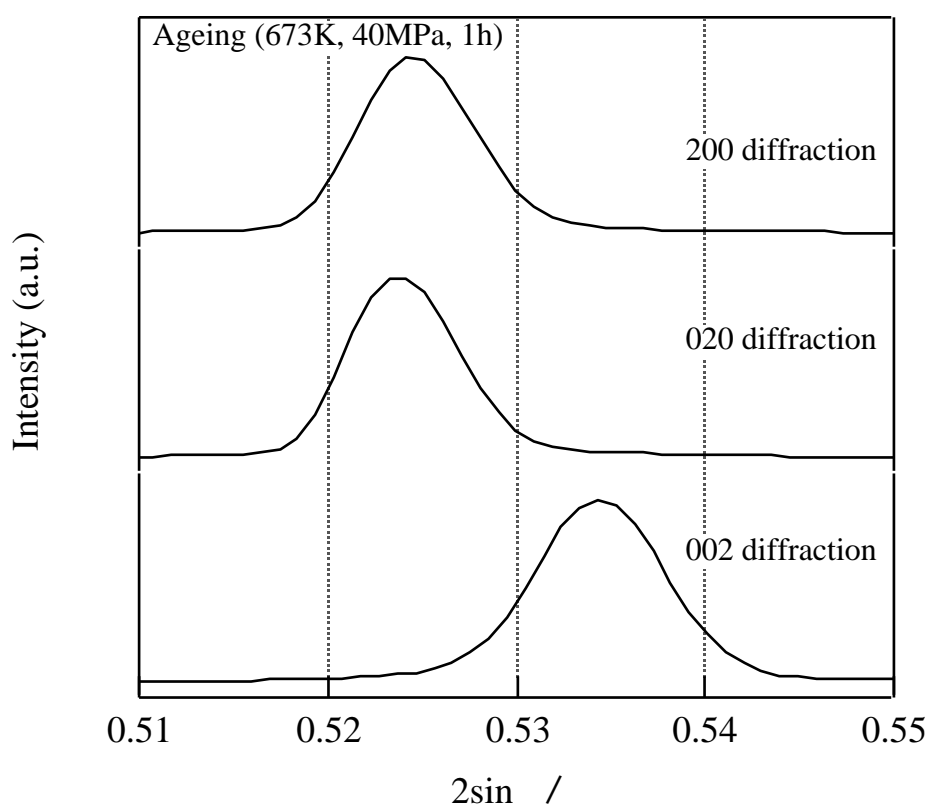


Fig. 3.19 The Xray profile obtained for the isothermal annealing for 1h at 673K. This was measured at a local position where the oriented ordered variant is preferentially formed.

実験からスピノーダル規則化温度を推定することは困難であるが、723Kにおける規則化がスピノーダル規則化であるかどうかは推定できる。Fig. 3.20は、200反射ピークの723Kにおける時効時間に伴う変化である。Fig. 3.18とは異なり、規則化の進行に伴って、fcc母相のピークが観察されない。また、規則化初期（7時間までの時効）においては200反射の大きな分裂（split）はみられず、中期・後期段階で正方晶であることを示す200分裂が観察される。このようなピークプロファイルは典型的なスピノーダル規則化であることを示しており、明らかに核生成・成長型の相変態とは大きく異なる。

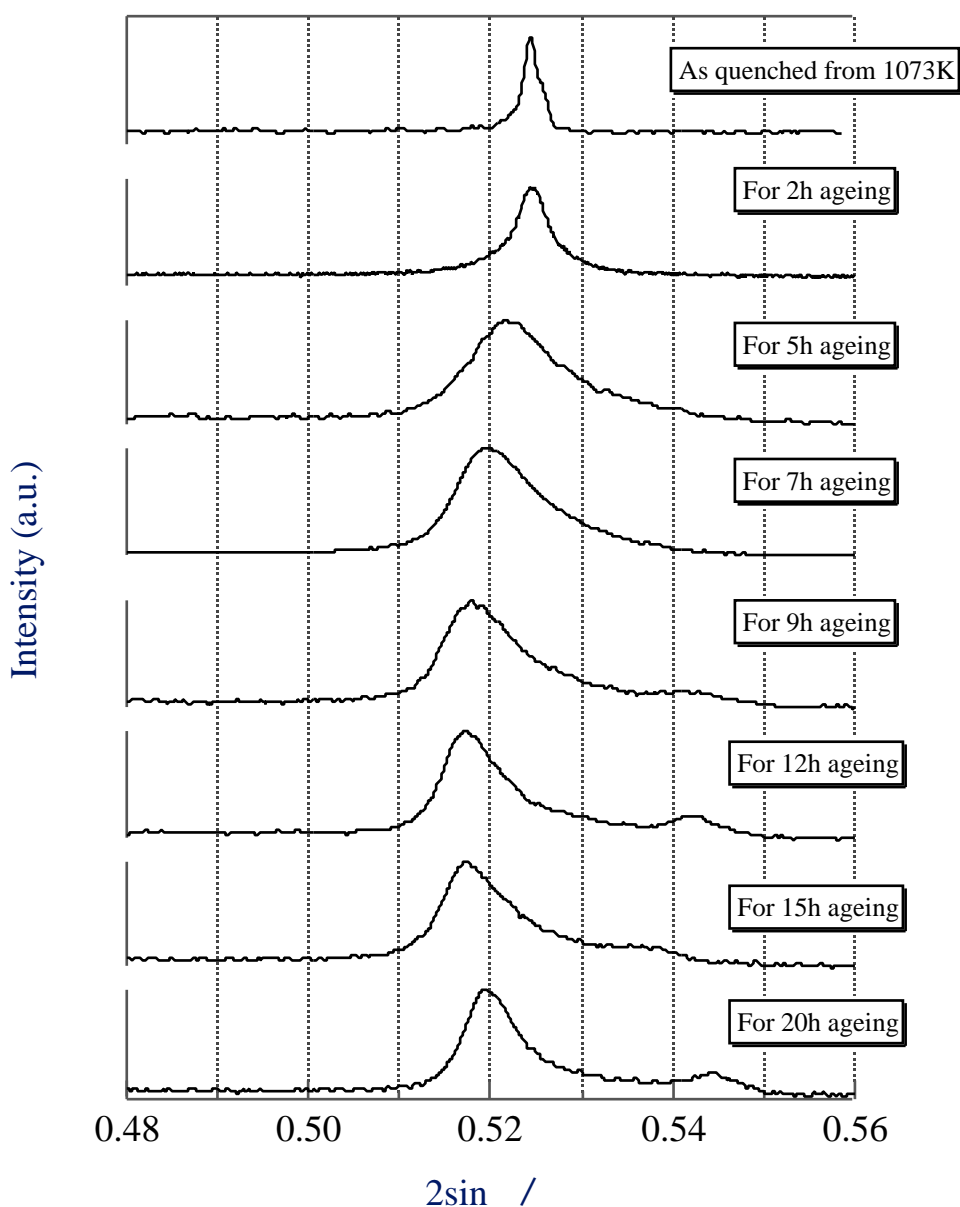


Fig. 3.20 Time variation of the 200 X-ray Peaks for the ordering at 723K.

3-6 解析結果の考察

3-6 (1) バリエーション生成における空間的な不均一性

無応力状態での時効処理における（特に、円柱試料で測定した）結果をみてもわかるように、FePd合金における通常の規則化において、バリエーションの生成比率は、局所的に不均一になる傾向がみられた。この不均一性の空間スケールは、X線回折実験に影響するほどであるので、数マイクロメートルのオーダーであると考えられる。しかし、透過電子顕微鏡によるドメイン生成形態観察において、生成する $L1_0$ 規則相粒子のサイズは、数ナノメートルのサイズである [Cheong and Laughlin 93]。数ナノメートル程度の粒子が、何故このような大きな領域構造を形成するのかについて、以下のように考察した。

第2章で述べたように、新相が正方晶であるためであるため、弾性相互作用の効果により（3種類ではなく）2種類の異種バリエーションが生成する傾向がある。例えば、選択された2種類のバリエーションのある領域（体積 V ）における生成比が1:1の場合、その領域で形成される平均の歪場は、

$$\frac{1}{V} \left[\frac{V}{2} \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & -2\varepsilon \end{pmatrix} + \frac{V}{2} \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & -2\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

となり、その混合領域においても正方歪を有することになる。このように、2種類のバリエーションが存在する混合領域どうしが、再び弾性相互作用の効果により安定化され、より長距離の弾性相互作用が引き起こされることになる。最終的には、より大きな混合領域どうしの双晶構造を形成すると考えられる。このような理由により、X線回折においても観察されるようなバリエーションの体積分率において不均一な状態が生じると考えられる。透過電子顕微鏡観察においても同様な結果および考え方が示唆されている。[Zhang et al. 91] ここで、例えばFig. 3.21に示されるような領域を想定する。領域のサイズは透過電子顕微鏡において観察される典型的なドメインサイズである。この領域は、 x ($c \parallel 100$) と y ($c \parallel 010$) バリエーションおよび y と z ($c \parallel 001$) バリエーションからなる混合領域からなっている。 x と y バリエーションの混合領域は z 方向に伸びた正方歪を、 y と z バリエーションの混合領域は x 方向に伸びた正方歪を有している。このような正方歪を緩和（自己調整, self-accommodation）するために、混合領域がFig. 3.21のような配置で領域を構成した場合、 y バリエーションは、他のバリエーションと比較して、2倍多く生成することになる（つまり、生成比率は1:2:1となる）。このような領域にX線が照射された場合、バリエーションの生成比率において33% (1/3) とならず、あるバリエーションが特に多くなるといった不均一性が観察されることになる。しかし、FePt合金における3種類のバリエーションが混在する単結晶試料を用いた磁化および磁気異方性定数の測定が

ら、試料のバルク全体におけるバリエーションの体積比率はおおよそ1/3であることが報告されているので [Ivanov et al. 73], FePd合金についても同様であると考えられる。

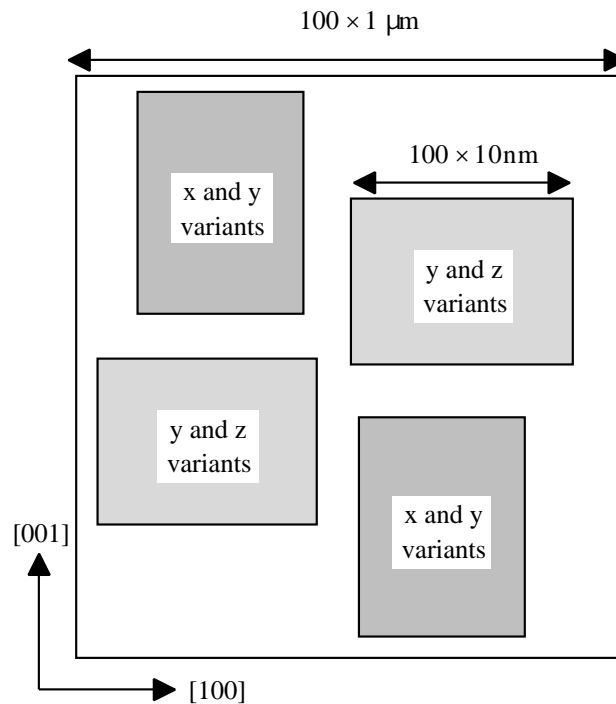


Fig. 3.21 The large-scale domain structure consisting of the different couples of the two kinds of domains. The characters 'x', 'y' and 'z' indicate the kinds of variants.

3-6 (2) 等温時効における応力効果の温度依存性

相転移温度に近い高温 (873K) での時効の方が、低温 (723K) での時効と比べて、応力効果は顕著に現れることが明らかとなった。特に、873Kでの時効の場合、80MPaの応力を負荷するとほぼ単一バリエーション構造が形成し、また規則相の生成量も非常に多かった (Fig. 3.13)。しかし、723Kでの時効においては、ほとんど優先配向は観察されず、また負荷応力が大きいほど、規則相の生成量も減少する傾向がある (Fig. 3.12)。

応力による配向度の上昇は、Fig. 3.22に示すような自由エネルギー図によって定性的に説明することができる。母相と新相の自由エネルギー差は低温 (過冷される) ほど大きくなり、相転移温度 T_l に近づくほど小さくなる。応力と変態歪による力学的相互作用エネルギーは、軸比がほぼ等しいので両者の温度でほとんど変化がない。すなわち、相変態に伴う自由エネルギー変化に比較して、応力負荷による力学的相互作用エネルギー (自由エネルギー変化) は顕著になる。このため、顕著な応力配向が873Kにおいて観察されたものと考えられる。

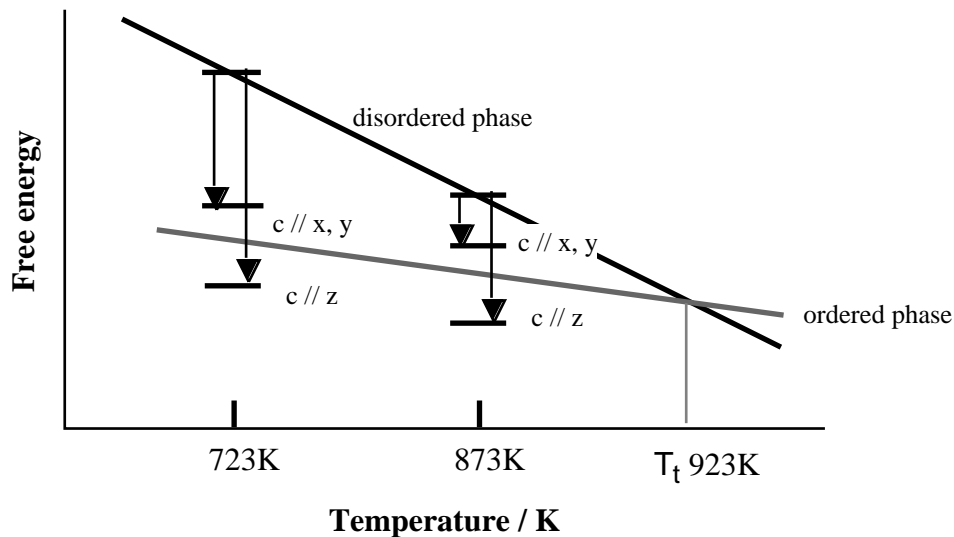


Fig. 3.22 Schematic figure indicating the temperature dependence of the free energies of the ordered and disordered phases. The applied compressive stress biases the free energies of variants oriented favorably ($c \parallel z$) and unfavorably ($c \parallel x, y$).

3-6 (3) 相変態モードの相違と応力効果の出現段階

応力効果の出現を、相変態モードの違いに着目して考える。主に、規則化が核生成・成長型で進行する(相転移温度に近い)高温での規則化の場合をとりあげる。

規則化段階別の応力負荷実験の結果Fig. 3.15に示されるように、応力効果は規則化の初期段階において顕著に現れることが明らかとなった。実験は相転移温度近傍の873Kにて行っているため、相変態の進行過程は核生成・成長過程であると考えられる。前半段階は主に核生成が頻繁に起こるものと考え、後半段階は主に成長が起こるものと考え、応力効果は核生成段階で顕著に出現する。さらに、3種類のバリエントが混在する規則相の一つの001方向に圧縮応力を負荷して、同一温度である873Kにおいて10時間時効した場合は、ほとんど双晶の粗大化(双晶界面の移動)に大きな影響を与えるものではなかった(Fig. 3.16)。これらの結果を概観すると、応力の負荷は、優先バリエントの規則相の核生成速度を上昇させ、その他のバリエントの規則相の核生成速度を低下させるものと予想される。Fig. 3.20に示されるように、相変態に伴う自由エネルギー差(相変態の駆動力)は、873Kにおいては(723Kに比較して)小さいので、核生成の臨界サイズは大きくなる。力学的相互作用エネルギーは生成相の体積に比例することから、優先バリエントの規則相と他のバリエントの規則相の核生成速度に大きな差が生じるものと予想される。これは、単一バリエント構造形成の一つの理由であろう。これについての定量的な議論は、第7章にて詳細に行う。

前半に応力を負荷した場合は、後半段階で応力負荷の有無によらず単一バリエント構造が形成し

た。この結果は、応力負荷によって優先的に配向バリエーションが生成するといった単純なメカニズムに理由を求めることはできない。応力負荷の他に、本質的に単一バリエーション構造を形成させる要因があることを示唆している。また、応力下で高温徐冷を行った試料においては、10MPa程度の小さな応力で、完全に単一バリエーション構造が形成し、しかもその相変態速度は、非常に速いことが明らかとなった。X線による200ピークプロファイル (Fig. 3.18) からわかるように、相変態の進行は核生成・成長型である。応力下徐冷において、このような顕著な応力効果が出現する理由は、第4章にて考察する。

以上に考察したように、応力効果が顕著に現れるのは、相転移温度に近い高温における熱処理であり、核生成・成長過程を経由する場合である。§ 1.4 (5)で述べたように、規則化過程には、核生成型の他に、スピノーダル規則化型が存在する。723Kにおける規則化過程に伴う{200}回折ピーク位置の変化 (Fig. 3.20) からわかるように、fcc不規則相による回折ピークがみられないことから、この温度領域での規則化は、スピノーダル規則化である。スピノーダル規則化のように規則相ドメインが密接に生成する場合は、第2章で述べた弾性相互作用の効果が顕著に働き、単一バリエーション構造は形成されにくいものと考えられる。

3-7 結論

FePd合金の規則化過程で形成されるバリエーション構造に及ぼす外部応力効果を実験的に明らかにした。応力下で2種類のパターンの熱処理 (等温時効および高温からの冷却) を施した場合の結果を総括すると以下ようになる。

- (i) 相転移温度近傍の高温での規則化において応力効果は顕著である。
- (ii) 応力効果は、規則化過程の初期段階 (つまり核生成段階) で顕著に現れる。また、初期段階に応力負荷を施した場合は、後で応力を除荷しても単一バリエーション構造を形成する。
- (iii) 低温時効では応力配向バリエーションの優先配向はほとんど観られない。

どのような熱処理条件でも「応力をかければ配向組織が得られる」という単純な結果にはならない。しかし、第2章の弾性論の観点からは、単一バリエーションが形成されにくいことが示唆されるので、低温における結果(iii)は妥当である。むしろ、何故、高温における熱処理で応力効果が顕著に現れるのかが興味深い。結果(ii)は、単純に外場にのみ、単一バリエーション構造の形成の理由を求めることはできないことを示唆するものである。

補遺 試料結晶方位の装置への入力 (軸立て)

(i) 円柱試料

円柱試料を ω 軸に平行になるようにセットする。このとき円柱を ω 軸回りに回転したときに、その軸が ω 軸からぶれることが (ω 軸まわりの歳差運動をすることが) ないように注意する。そして本実験ではあらかじめ試料の格子定数と入射X線の波長から計算しておいた200反射の回折角 θ をもとに、 $2\theta-\omega$ を固定したまま χ 軸および ϕ 軸をそれぞれ -20° から 70° 、 -60° から 60° まで回転させて200系統の反射を探す。そして既知の格子定数とこれらの反射指数の 2θ 、 ω 、 χ 、 ϕ の値をコンピューターに入力することにより、大雑把に試料の逆格子空間を装置に認識させる。次に111系統反射と220系統反射のピーク位置の測定を行い、これらのピーク位置に合うように格子定数、セッティングパラメーター (試料の結晶方位と装置の位置関係を示すマトリクス) を精密に決定する。なお111系統反射と220系統反射を選んだ理由は、111系統には8種類、220系統には12種類というように等価な面が多く存在することによる。この一連の操作を「軸立て」といい、4軸X線回折計を利用する上で最も重要な操作である。軸立てが正確にできないと、後で行う全ての測定に影響する。

(ii) 薄板試料

この場合も原理的には円柱試料と同様の操作を行えばよい。つまり、結晶軸の方向を機械的な軸に合わせておく必要がある。以下にその手順を示す。

まず試料の逆格子空間の結晶軸の a^* 軸と b^* 軸がダイレクトビームとカウンターで作られる水平面内にのり、かつ a^* 軸 (又は b^* 軸) がダイレクトビームに平行になるようにセットする。このとき薄板を ω 軸回りに回転したときに、その回転軸が ω 軸からぶれることがないように注意する。その後、FePdの結晶系を立方晶とし、既知の格子定数 (不規則相の格子定数) を用いて、セッティングパラメーター (この詳細については、以下の(iii)を参照のこと) を手入力する。この段階では、実際の試料の逆格子空間と装置が認識している逆格子空間は、正確には合っていない。(以上の操作は、4軸X線回折計に共通な、ピークサーチおよび粗い軸立てに相当する。) 次に、基本格子反射である(200)面および(002)面の反射強度がほぼ同じ程度になり、また、垂直方向のハーフシャッターでBragg点の半分を遮ったときに、各々の反射強度が半分になるように、ゴニオメータ付き試料台の角度を微調整する。さらに、横方向のハーフシャッターを入れたときに、半分の強度になるように、格子定数の入力値を微調整する。(この操作は、精密な軸立てに相当する。) 以上の操作により、試料の逆格子空間と装置に入力された逆格子空間が完

全に一致する。

(iii) セッティングパラメータの計算

簡単のため、結晶は立方晶であるとし、その格子定数は a とする。Fig. 3.5に、結晶軸[100], [010], [001]と4軸X線回折計の機械軸の方位関係を示す。機械軸のY軸はコリメータの延長上にあり、Z軸は4軸角の ω 軸に一致する。X軸は、YおよびZ軸の両者に垂直な軸である。XY平面内には、コリメータと検出器が存在する。

例えば、 $\chi = 1.25^\circ$, $\phi = 21.33^\circ$ と表示されている場合、試料の逆格子結晶軸と機械軸とを整合させるセッティングパラメータ行列は、

$$\begin{pmatrix} 0.2446 & -0.005729 & 0.09551 \\ 0.09553 & 0 & -0.2446 \\ 0.005337 & 0.2658 & 0.002084 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \chi & 0 & -\sin \chi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \chi & 0 & \cos \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 90^\circ & -\sin 90^\circ \\ 0 & \sin 90^\circ & \cos 90^\circ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/a & 0 & 0 \\ 0 & 1/a & 0 \\ 0 & 0 & 1/a \end{pmatrix}, \quad (3A.1)$$

のように与えられる。各々の行列について説明する。 χ 軸回転の行列Aおよび ϕ 軸回転の行列Bの回転変換により、両者の直交座標系を一致させる。Fig. 3.5を例に説明すると、この操作により、結晶軸の[100]は機械軸のX軸と、結晶軸の[010]は機械軸のZ軸と一致している（当然、結晶軸の[001]も同時に機械軸のY軸と一致している）。C行列はオペレーターによって任意性があるが、この行列により、試料の右手系 (right-hand convention) の結晶方位を機械軸X, Y, Zとを一致させる。最後に、D行列により、逆格子定数の単位長さに変換し、逆格子空間の結晶軸と機械軸を一致させる。

χ および ϕ を0に固定して、結晶軸立てを行う場合は、既に試料の照射表面が結晶面と一致していることが好ましい。この場合に入力するセッティングパラメータは、行列Dのみとなる。すなわち、全ての試料表面が結晶面の{100}面に平行な試料の場合、入力するセッティングパラメータは、格子定数を 3.81\AA とすると、行列Dの成分は $D_{11} = D_{22} = D_{33} = 0.26247$, $D_{ij} = 0$ ($i \neq j$) となる。

第4章 外部応力下におけるFePd合金の $L1_0$ 相の安定性

および規則変態の速度論

4-1 はじめに

第3章に示したように、10MPa以上の外部応力を負荷しながら高温徐冷により規則化させると、単一バリエーションのみが生成し、規則化の進行も、通常の規則化に比較して非常に速い。応力下等温時効の結果と比較して、応力下高温徐冷における結果の特徴を挙げると次のようになる。

(i) 873Kにおける応力 (80MPa) 下時効においても単一バリエーションが形成されるが、高温徐

冷の場合は、10MPa以上の応力で単一バリエーションが形成される。

(ii) 規則化 (相変態) 速度は、徐冷の場合の方が圧倒的に速い。

熱力学的な観点から見た熱処理における相違点は、等温時効の場合は、急冷不規則化した試料からの規則相の生成という非平衡過程 (具体的には、室温からノーズ温度より高温の873Kまで昇温してから時効する過程) を経ており、高温徐冷においては、準熱平衡状態を保ったまま相変態が進行する、という点である。したがって、(i)および(ii)などの結果の違いは、熱処理の違いによるものか、それとも本質的な物理的要因によるものなのか、に疑問が持たれる。

この章では、(特に徐冷処理における) 応力下相変態にみられるこれらの現象を理解することを目的とする。 $L1_0$ 規則相の応力下における相安定性 (相転移温度の変化) および相変態の経時変化に着目して、規則相と不規則相で電気抵抗値が異なることを利用して相変態挙動をその場観測する実験を行った。応力下の場合と無応力の場合の結果の違い (3種類のバリエーションの生成比率および相変態速度の変化) の予想される原因としては、転移温度の変化、温度ヒステリシスの変化などがあげられる。以下にそれぞれについて説明する。

自由エネルギーの観点から、転移温度の変化について考える。Fig. 4.1に規則相と不規則相の自由エネルギーの温度変化を模式的に示す。無応力状態における規則相の自由エネルギー曲線を太線で示す。次に $\langle 001 \rangle$ 方向から応力を負荷した場合の自由エネルギーの変化を考える。FePd合金の $L1_0$ 規則相は軸比が1より小さいので、c軸方向に圧縮応力が負荷した場合、 $L1_0$ 規則相の相安定性が高くなり、相転移温度が上昇することが予想される。逆に、a軸方向に負荷した場合は、転移温度が低下することが予想される。すなわち、圧縮応力下で、1種類のバリエーション (配向バリエーション) の規則相の転移温度が上昇すると、そのバリエーションのみが先に生成できるような温度域が存在することになるので、特定のバリエーションの優先的な生成の原因となりえる。また、FePd合金のfcc / $L1_0$ 相転移は強い1次相転移であるので、相転移

温度付近でヒステリシスが観察されることが予想される。仮に応力下では温度ヒステリシスが小さくなるとすれば、相変態の開始温度が無応力の場合に比較して高くなるので、規則化開始が早まり相変態量が多くなると考えられる。したがって、このヒステリシスが応力負荷によりどの様に変化するかを調べることも重要である。さらに、規則化速度が応力負荷によりどのように変化するかを定量的に測定する必要がある。

以上に述べた観点から、試料に応力を負荷した状態で昇温・降温に伴う不規則化・規則化過程を電気抵抗測定によって観測し、不規則化温度・規則化温度（応力下での相転移温度および温度ヒステリシス）、規則化速度の応力負荷による変化を調べた。

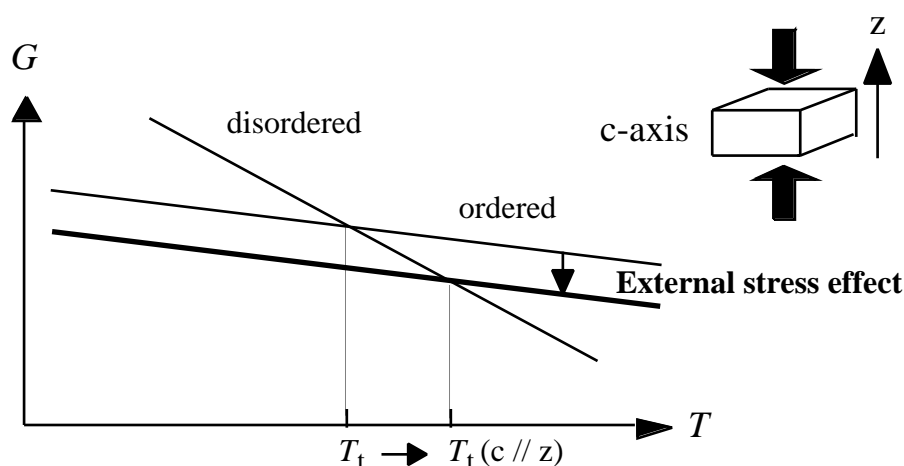


Fig. 4.1 Schematic figure of the free energies of the ordered and disordered phase. The bold line indicates the free energy under the compressive stress applied along the [001] (z) direction.

4-2 実験方法

4-2 (1) 概要

最初にFePdの棒状の多結晶試料を用いて、予備実験を行い相転移温度および温度ヒステリシスの測定を行った。その際測定精度に十分な試料サイズの推定を行った。

FePdの単結晶試料を作製後、圧縮応力を負荷しながら徐冷し、単一バリエーションの試料とした。この試料を用い、応力を負荷しない場合と、c軸に平行に応力を負荷した場合の各場合について試料の電気抵抗の温度変化を測定した。本研究においては相変態に伴う電気抵抗変化の測定が目的であり、応力下および無応力下における電気抵抗プロファイルの違いに注目する。よって、応力以外の条件を揃えるため同一の試料を用いて測定を行った。また、熱平衡状態における電気抵抗の温度変化に加え、一定温度に保持した試料の規則化に伴う電気抵抗の時間変化についての測定も行なった。

4-2 (2) 試料作製と成形および圧縮用治具

Fe-50at%Pd合金のインゴットを2つ（予備実験用と本実験用）を作製し、本実験用の試料としては、Bridgmann法により単結晶を育成したものをを用いた。不規則相の単結晶試料の結晶方位を、X線背面反射ラウエ法により決定し、全ての面が{100}面に平行な直方体形状にマイクロカッターで切りだした。試料の形状および寸法をFig. 4.2(a), (b)に示す。(a)のyの長さは、端子間長さである。電気抵抗測定の際に抵抗値を大きくとれるよう、電流の流れる方向に垂直な面の断面積を小さく、また電流の流れるy方向に長くなるようにした。試料に応力を負荷した際に均一に応力がかかるように、サンドペーパーおよびダイヤモンドペーストで機械研磨して試料の表面を平面にし、また向かい合った面が十分平行になるようにした。得られた試料の全ての面は、約1度以下で{100}面と一致していた。

Fig. 4.3に圧縮応力負荷用の治具の概略図を示す。Fig. 4.2で示したz軸方向に圧縮応力を負荷し、負荷応力値は、バネにより調節する。

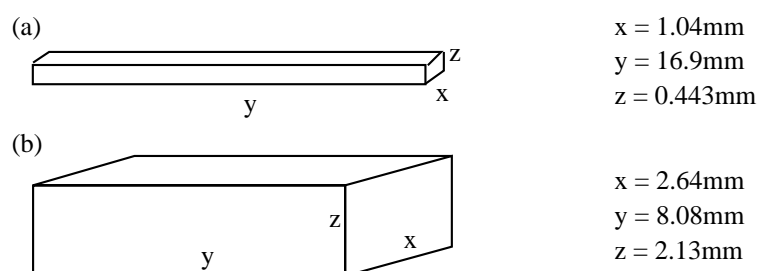


Fig. 4.2 Shape of the specimens for measuring the resistance. (a) Polycrystal for the measurement of the resistance and (b) single crystal for the measurement under a compressive stress of 40MPa.

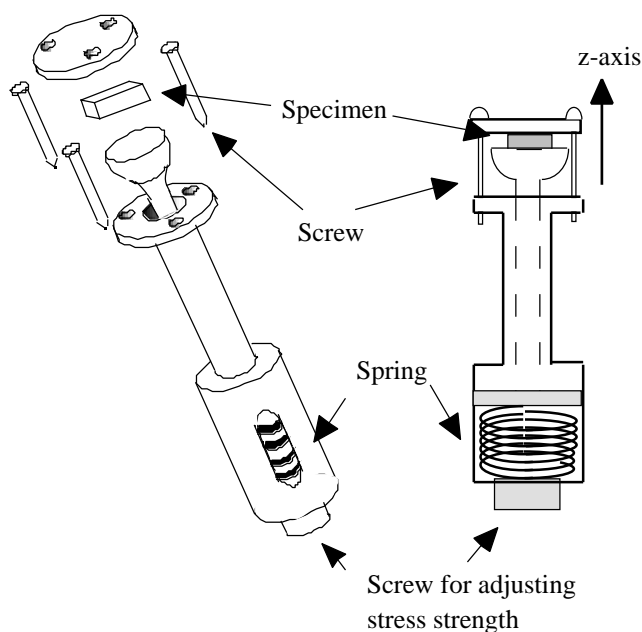


Fig. 4.3 Schematic figure of the instrument for applying a compressive stress.

4-2 (3) 電気抵抗測定

(i) 交流四端子法

物質の電気抵抗率 (electrical resistivity) ρ は, 電流密度 J と電場 E が求めれば $\rho = E / J$ により与えられる. 電気抵抗値 R の棒状試料に対して, 両端の電流端子より電流 I を供給し, 途中の電圧端子で電位降下分 V を測定すれば ρ は次式より求められる:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{V}{I}. \quad (4.1)$$

ここで, S は試料の断面積, l は電圧端子間の距離である.

電流端子と電圧端子を別々にとる抵抗測定法を4端子法と呼ぶ. 今回の実験において, 4端子リード線には0.3mmφの鉄線を用い, スポット溶接機で試料に直接溶接した. Fig. 4.4に装置の概略図を示す. 通常, 試料内の温度勾配により熱起電力が現れるため, これを除去するために交流電源を用いた. 電位降下は電流の方向反転により符号を反転するが, 熱起電力成分は符号を変えないため, これを除去することができる.

一般に, 電気抵抗 R の測定を精密に行なうためには, 式(4.1)の l (Fig. 4.2の試料寸法の y の値) を大きくした試料が望ましい. 本実験においてもこの点に留意する必要があるが, 応力を負荷するためには, Fig. 4.3(b)に示される xy 面をある程度大きくする必要があり, 電気抵抗の絶対値が十分な精度で測定できるような試料寸法での実験を行なうのは困難である. しかしながら, 本実験では電気抵抗の絶対値を測定する必要はなく, 相変態に伴う電気抵抗変化を測定すれば十分である. ゆえに, 特に試料寸法などの補正は行なわなかった.

試料の温度を正確に測定するために電流端子の外側にクロメル-アルメル熱電対をスポット溶接し, 試料の温度が安定しているかを常に留意した.

(ii) アンプの作製

本実験に用いる試料は抵抗値が非常に小さいため, 電圧計にアンプを組み込んだ. 用いるアンプの周波数特性はFig. 4.5に示すとおりである. 最大のゲインが得られる周波数の電源を用いれば, 必要な信号だけ増幅し, ノイズを除去することができる. このアンプの特性を有効に使うために約2KHzの周波数の交流電源を用いた. 本実験において, 測定電流は0.3 ~ 0.4(Arms), 検出電圧は0.13 ~ 0.45(Vrms) の範囲で測定された.

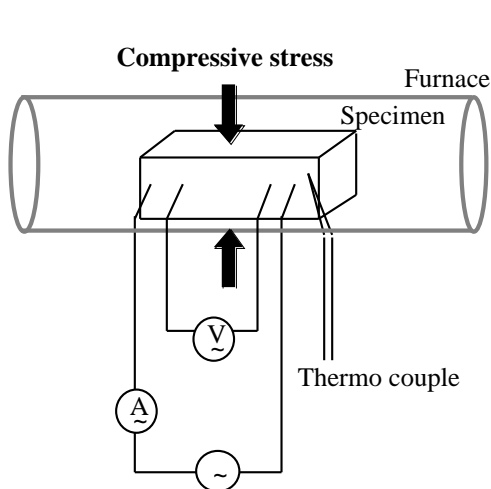


Fig. 4.4 Schematic figure of AC four-terminal method.

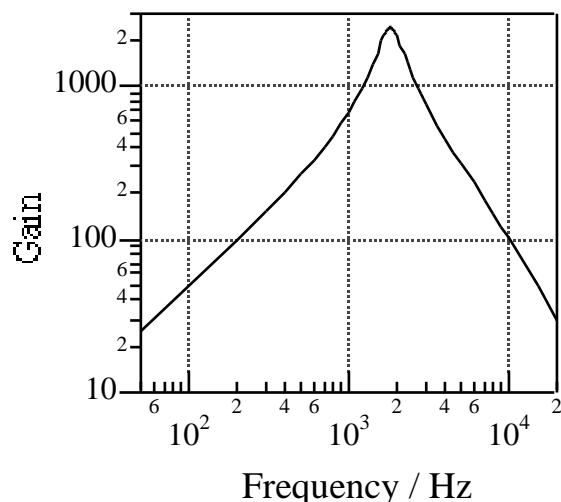


Fig. 4.5 Frequency characteristics of the amplifier for the measurement of the voltage.

4-2 (4) 各種の測定における温度履歴

(i) 無応力・応力下での相転移温度測定

40MPaの応力を負荷した場合と負荷しない場合の両方について、昇温過程において規則相から不規則相へと相変態する際の電気抵抗変化を測定した。測定中は、電流値および試料の内側端子間電圧値を常にモニターし、各温度において試料が平衡状態に達したことを確認してから次の温度に昇温した。再現性を確認するために、応力下の測定は2度行った。

(ii) 温度ヒステリシスの観測

不規則相の温度領域である973Kから規則相の温度領域である873Kまで、冷却速度、2K/h、で降温しながら電気抵抗変化を測定した。この降温過程において規則化開始温度を測定し、無応力の場合と比較した。

(iii) 規則化速度の測定

試料を不規則相の温度領域から速やかに規則相の温度領域に降温し、完全不規則状態から規則状態に変態するまでの時間変化を測定した。測定温度は、無応力下では843K、40MPaの応力下では828K、843K、853K、863Kである。

4-3 実験結果

4-3 (1) 無応力における温度ヒステリシス (予備実験結果)

棒状の多結晶試料を用いた予備実験の結果 (無応力状態において測定した電気抵抗の温度変化) をFig. 4.6の下部分に示す. 上部分のグラフは, その温度に保持した時間を示している. まず簡単に, 測定された電気抵抗-温度曲線 (電気抵抗プロファイル) について説明する. プロファイルは750K付近で屈曲がみられ (点G), これは磁気転移温度 (T_m) である. 一方, 規則-不規則変態においては, 920-930K付近の相転移温度 (T_c) で電気抵抗が急激に低下した (点B). これは本系における過去の報告と一致しているが [Takezawa and Yokoyama 87], 一般的な規則-不規則合金の電気抵抗温度変化とは反対の傾向を示す.

温度ヒステリシスについて説明する. 測定開始温度は873K (点A) であり, この温度においては試料は規則相状態である. 873Kからゆっくりと昇温すると, 相転移温度 (点B) において不規則化が起こった. さらに昇温を続けて1100K (点C) 間で昇温してから, ゆっくりと降温を開始した. 点D付近で十分に時間をかけても相変態は開始せず, 873Kまで過冷が続き, その温度で初めて規則化が起こった. このように, 相転移近傍で温度ヒステリシスが観測され, そのヒステリシス幅はおおよそ50-60Kであった. しかし, Takezawaらは, 温度ヒステリシスについては何も述べていない.

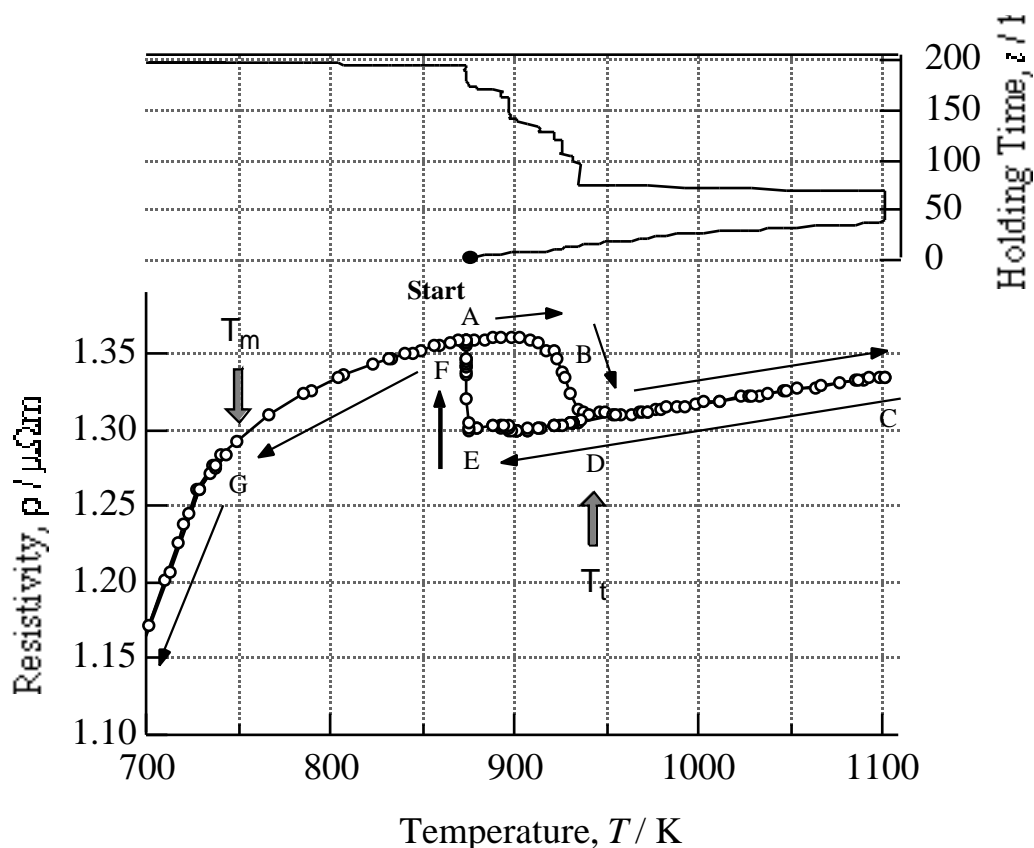


Fig. 4.6 Temperature dependence of the electrical resistivity for the polycrystal specimen in the preliminary experiment.

Fig. 4.6(a)における点Eから点Fまでの約 870-880K における規則化にともなう比抵抗の時間変化をFig. 4.7に示す. 初期段階では, かなりの潜伏時間後に規則化が起こる. この規則化に要した時間 (点Eから点Fまでに要した時間) はおよそ20-25時間であった. 比較のため, 室温から目的の温度 (870-880K) までの昇温を行った後, 時効処理を施した場合の結果をFig. 4.6(b)に示す. 低温から昇温した場合は, 潜伏時間も観察されず, すぐに規則化が進行し, 約10時間で相変態も完了することがわかった. 以上のように, ノーズ温度より高温から冷却して目的の温度で時効する場合と, ノーズ温度より低温からノーズ温度を経て目的の温度で時効する場合とでは, 規則化過程は異なる.

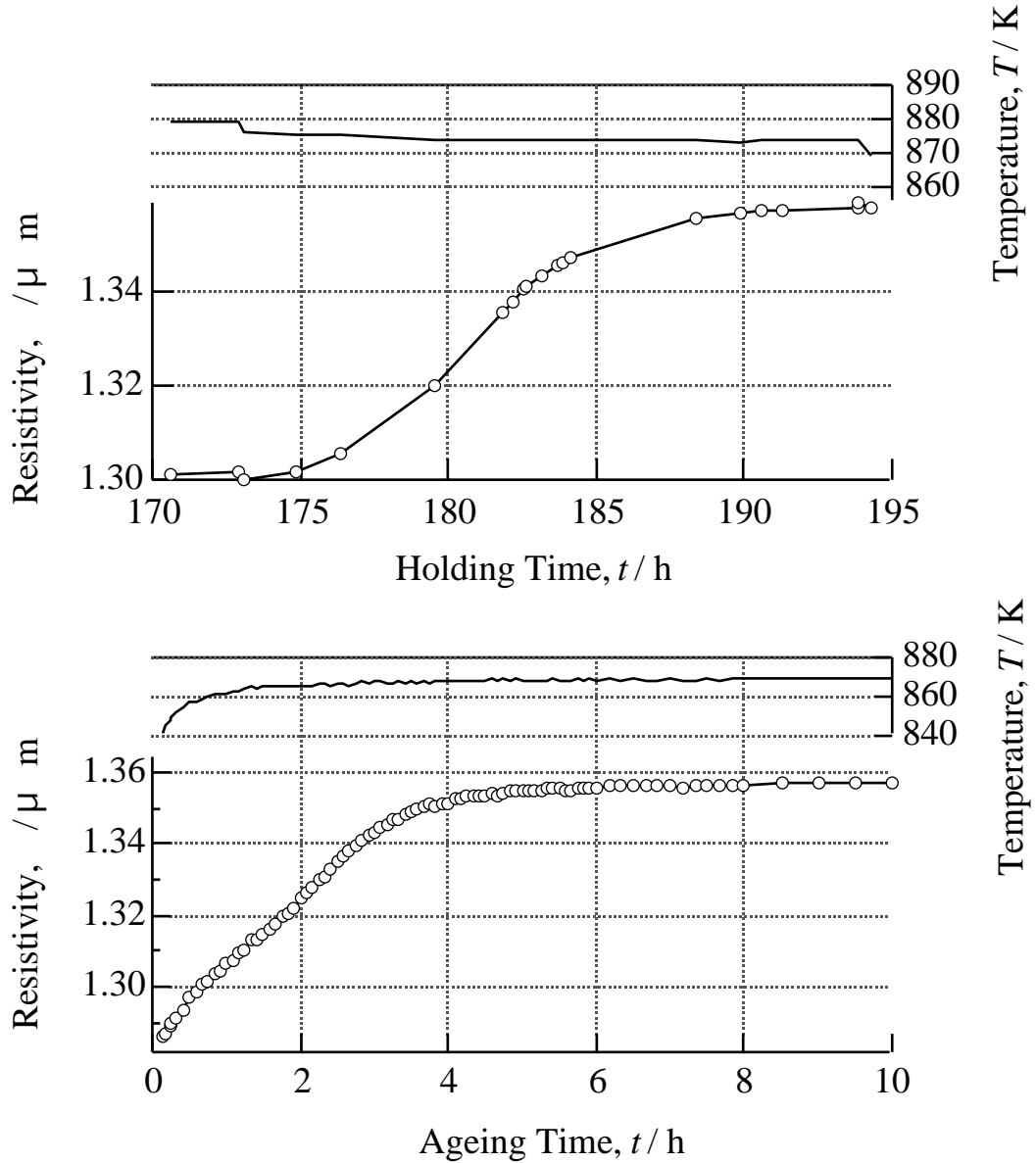


Fig. 4.7 Time variation of the electrical resistivity for ordering at about 870K. The aimed temperatures (870-880K) were attained by (a) rapid-cooling from high temperature and (b) rapid-heating from room temperature.

4-3 (2) 無応力・応力下における相転移温度の測定結果

単一バリエーションからなる規則相の単結晶試料を用いて電気抵抗測定を行った結果を、Fig. 4.8 (グラフ(b)は(a)の拡大図) およびFig. 4.9に示す。これらは、それぞれ応力下 (Fig. 4.8) および無応力 (Fig. 4.9) の場合の昇温・降温の両過程の電気抵抗変化である。相変態にともなう電気抵抗値の変化のみが問題であるので、その値は任意単位とした。

昇温過程においては、熱平衡に達したことを確認してから温度を変化させて得られた抵抗値である。Table 4-I に示すように、応力下における2回の測定の相転移温度の平均は約942Kであり、無応力下における転移温度は約941Kであった。温度測定における誤差は ± 3 K程度である(2回の測定における測定値の差が約6Kである)ので、この温度差は有意な差ではない。§4-2(3)でも述べたように、試料の温度測定は試料に溶接した熱電対で行なっており、この6Kの違いが試料と熱電対の間の温度差で起こっているとは考えがたい。また、昇温は試料の熱平衡を保つよう十分にゆっくりと行われており、この温度差が生じた原因は不明(試料の酸化など)である。本実験の転移温度測定における精度では、転移温度変化の応力依存性を精密に測定することは困難であった。なお、予備実験における相転移温度(約925K)との違いは、試料作製段階での試料の組成の違いによるものと考えられる。状態図によれば、変態温度が約940Kとなる組成はFe-51at%Pdである。

Fig. 4.10に応力を負荷しない場合、40MPaの応力を負荷した場合の各昇温過程における転移温度近傍の電気抵抗変化を示す。抵抗値においては、測定温度における(体積分率が100%)不規則相および規則相の抵抗値を、それぞれ0および1として規格化してある。

Fig. 4.8において、より詳細な説明を加える。応力下における高温から873Kまでの降温過程の間は極めてゆっくりと(2K/h)冷却したが、この間に規則化は起こらず、873Kで2時間ほど保持したが、規則化の開始は観測されなかった。つまり、過冷却が起こっている。Fig. 3.1の熱処理では、873Kから炉冷しているため、この実験条件を再現するために、電気抵抗測定においても873Kから炉内で速やかに冷却した。843K付近まで降温した段階で、突然、規則化が開始し、数分程度で規則化は完了した。この規則化の速度は、従来報告されていた無応力の場合[Gushchin 88]と比べて極めて速いものである。これについては、さらに追加実験を行ったので、その結果については、§4-3(4)において述べる。

Table 4-I Transition temperature measured with or without stress of 40MPa.

	0MPa	40MPa (1st)	40MPa (2nd)
Transition temperature	941K	945K	939K
		Average : 942 ± 3 K	

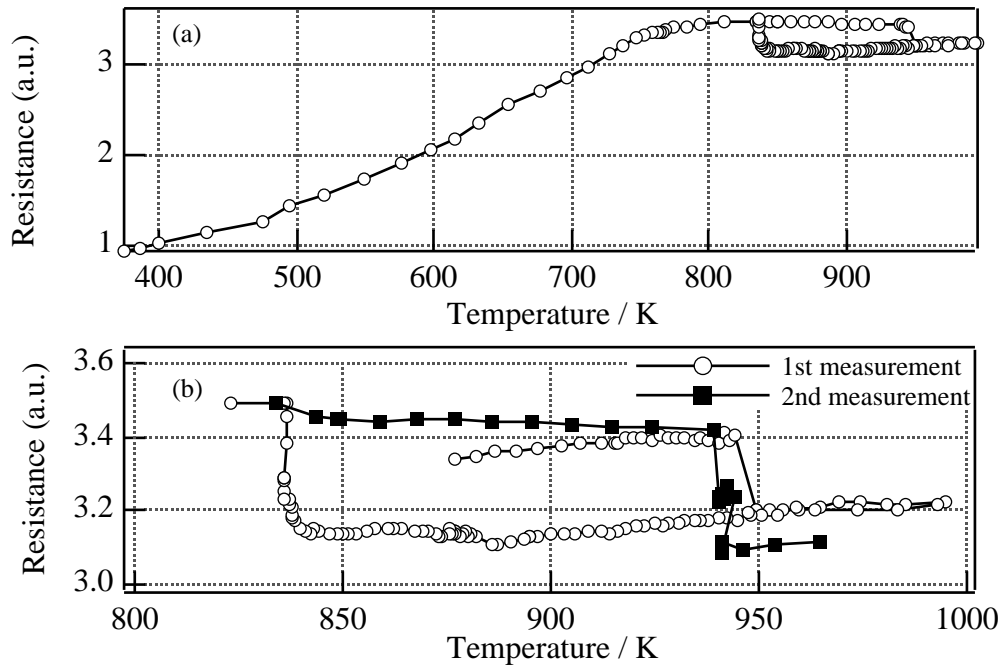


Fig. 4.8 Profile of the electrical resistance obtained for the measurement under the compressive stress of 40MPa. (b) shows the magnified profile near the transition temperature.

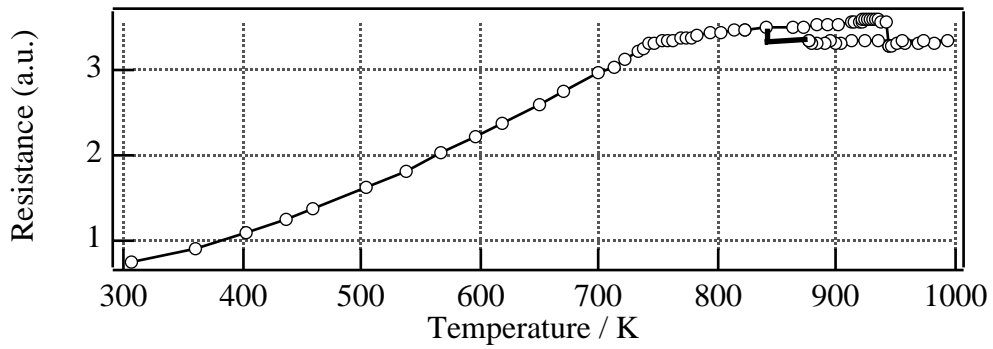


Fig. 4.9 Profile of the electrical resistance obtained for the measurement without stress (0MPa).

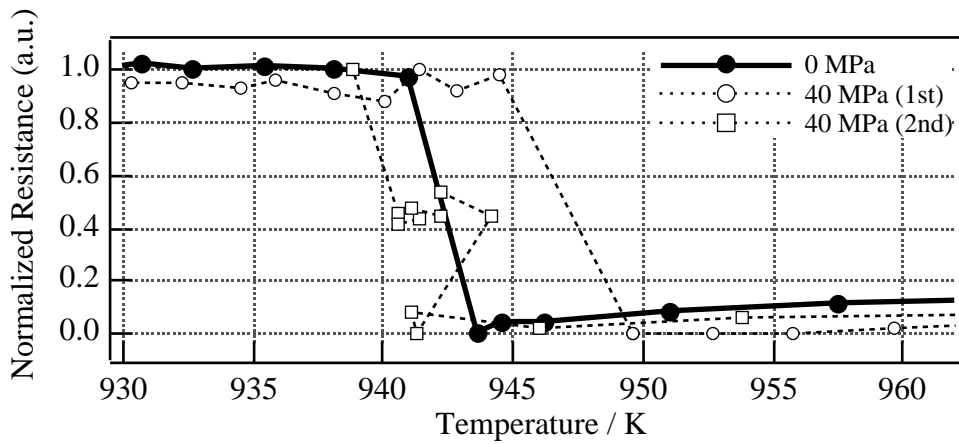


Fig. 4.10 Magnified profile of the electrical resistance near the transition temperature.

4-3 (3) 温度ヒステリシスの測定結果

応力下の電気抵抗測定の降温過程においては、どの程度まで過冷された時に、規則化が開始するかに注目して測定を行なった。873Kより高温では規則化は起こらなかった。873Kでは2時間程度保持したが、時間とともにごくわずかの電気抵抗の増加が見られたのみである。高温から863Kまで降温し、等温時効した場合は明らかな電気抵抗の上昇がみられた。つまり、応力下での規則化開始温度は863-873Kであり、観測された温度ヒステリシスの幅はおよそ70-80Kである。

無応力下の測定においても、873Kまで降温し、保持すると時間とともに電気抵抗がわずかに上昇するのが観測された。873Kで規則化が完全に進行することは確認していないが、このまま長時間保持し続ければ規則化が進行したと思われる。つまり、無応力下での温度ヒステリシスの幅は70K程度であり、応力下での値とほぼ同じ温度幅（約70K）のヒステリシスが観測された。

4-3 (4) 規則化速度の測定結果

不規則相状態である温度973Kから、速やかに828K、843K、853K、863Kの各温度まで冷却し、応力下において時効した際の規則化に伴う規格化した電気抵抗変化の測定結果をFig. 4.11(a)-(d)に示す。縦軸は規格化された抵抗値 (Normlized resistance) ρ_N であり、これは規則相の生成 (変態) 量 V と対応する：

$$\rho_N = \frac{\rho - \rho_{dis}}{\rho_{ord} - \rho_{dis}} = V. \quad (4.2)$$

各々の温度における規則化完了までに要した時間をTable 4-IIに示す。規則化の速度は、828Kでの時効が最も速く、時効温度が転移温度に近づくにつれて遅くなった。測定開始後しばらくは内部の温度は一定に保たれていたが、規則化に伴い温度の上昇がみられる。これは規則化が発熱反応であるため試料の温度が上昇したものと考えられる。Fig. 4.12に、時間-温度-変態曲線 (Time-Temperature-Transformation, TTT, diagram) を示す。これには、規則相の生成割合が5%, 20%, 50%, 90% となる時間を各時効温度ごとに示されている。この曲線はFig. 1.12に示したCカーブの上部分を表しているものであり、明らかに核生成型の相変態を示している。843Kにおける無応力での時効の測定結果および40MPaの応力下の結果を併せてFig. 4.13に示す。同じ843Kで応力下で時効した場合は、規則化は約15分程度で完了したが、無応力下では約120分も要した。

Table 4-II Time for completing ordering at each temperature.

Temperature	828K	843K	853K	863K
Time for completing ordering	8-10min	10-12min	50-60min	more than 100min

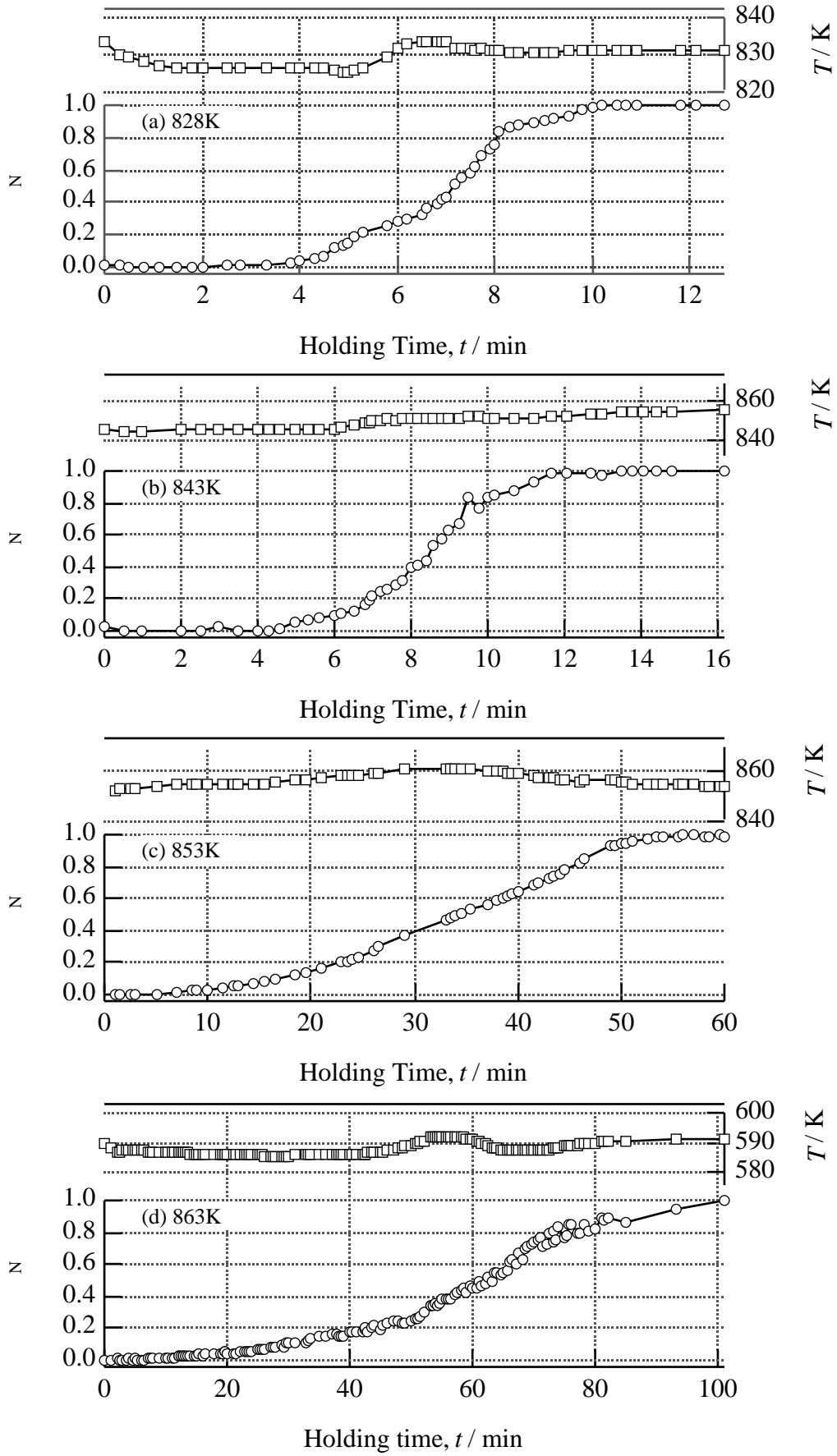


Fig. 4.11 Time variation of the electrical resistance for ordering at each temperature, (a) 828K, (b) 843K, (c) 853K and (d) 863K.

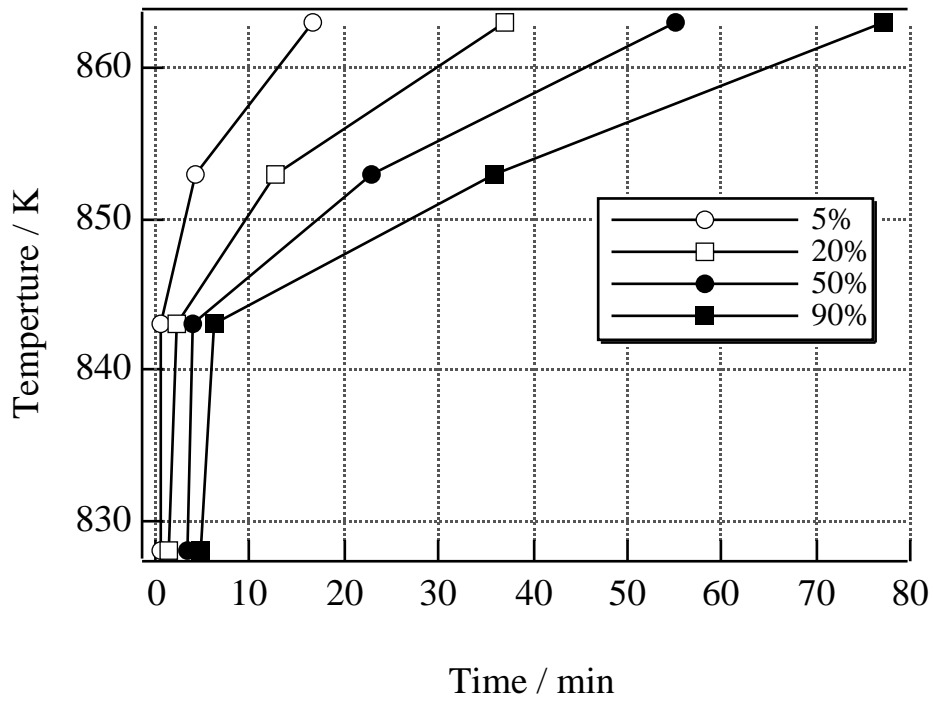


Fig. 4.12 Time-Temperature-Transformation diagram for ordering of FePd alloy.

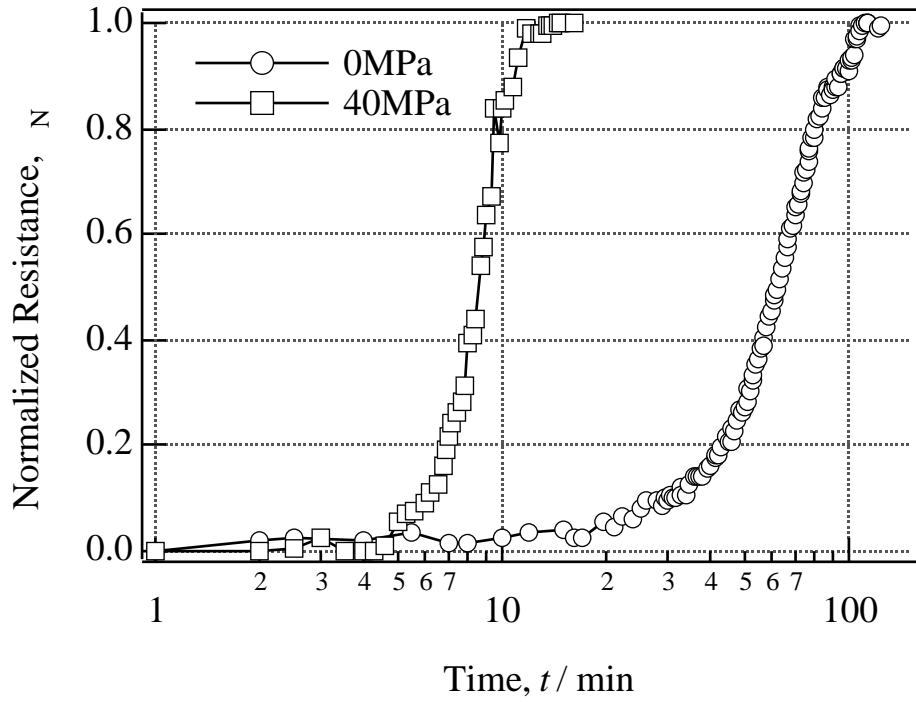


Fig. 4.13 Time variation of the normalized resistance for orderings with or without stress at 843K.

4-4 結果の考察

4-4 (1) 相転移温度に関して

無応力の場合と40MPaの応力を負荷した場合における相転移温度には、Table 4-I に示すように、ほとんど有意な差は認められなかった。つまり、40MPa程度の応力負荷では、相安定性あるいは相平衡もほとんど変化しない。したがって応力を加えることにより、それと平行なc軸を持つ規則相の相転移温度が上昇し、配向バリエーションが他のバリエーションより先に（高温から）生成したと考えることは困難である。

4-4 (2) ヒステリシスに関して

相転移温度より高温から徐冷した場合の（FePdの）規則化には、必ず過冷却（温度ヒステリシス）が観察された。これは、FePd合金のfcc / L1₀相転移は強い1次相転移であり、かつ正方歪場を伴うためである。したがって、不規則相が安定な温度領域からの徐冷処理においては、準熱平衡を保った相変態ではなく、不規則相が過冷された（凍結された）状態から相変態を起こすことが明らかとなった。つまり、本質的には、凍結した不規則相を昇温して目的の温度で時効する熱処理と等価である。さらに、温度ヒステリシスは、応力の有無によらず観察され、その温度幅はおよそ70K程度であった。Fig. 3.1に示される応力下徐冷処理においては、923Kから873Kまでの0.0167K/sの冷却中には、規則化は起こっていない。すなわち、Fig. 3.17に示される顕著な応力配向は、その後の応力負荷下における炉内での速やかな冷却中に起こっている。

4-4 (3) 規則化速度に関して

予備実験で得られたFig. 4.7の結果からもわかるように、ほぼ同一温度で時効する場合でも、高温から冷却した場合と、低温から昇温した場合とでは、規則化速度（低温から昇温した場合の方が規則化は速い）および潜伏時間の有無という点で異なる。低温から昇温して時効する場合は、昇温過程において、若干の規則化が起こり、それ故、核生成のための潜伏時間を必要としないものと考えられる。つまり、凍結された不規則相からの規則化においては、熱処理の昇温過程の部分において、3種類のバリエーションが生成していると考えられる。したがって、873Kにおいて80MPaの応力下で等温時効を行った場合と、相転移温度以上の高温から応力下徐冷をした場合とでは、バリエーション配向の仕方も変化することが理解できる（Fig. 3.13および3.17）。高温からの徐冷の場合は、温度ヒステリシスによって、ほとんど規則相を生成させずに熱処理を行うことができるので、応力効果は顕著になる。

応力下における規則化速度は、無応力に於ける規則化に比べて、非常に速いことが明らかとなった。無応力状態で形成される組織構造は双晶構造であるが、40MPaの応力下では、形成される組織構造は単一バリエーションである。したがって、単一バリエーション構造が形成される場合は、規則化は顕著に促進される。しかし、応力を負荷した場合でも、単一バリエーション構造が形成されない場合は、逆に規則化は抑制される傾向にあることがわかっている。すなわち、規則化の促進の原因は応力負荷と直接関係するとは考えにくい。単一バリエーション構造の形成という内部組織の変化の際に生じる弾性応力場に起因するものと考えられる。これについては、第8章で詳細に論じることにする。

4-5 結論

応力下徐冷および高温での等温時効における顕著な応力効果の原因を探るために、相変態に伴う電気抵抗変化に着目し、応力下での相変態挙動を調べた。応力下での温度ヒステリシス、相転移温度や相変態速度に関する結果を以下に要約する。

- (i) 40MPaの応力負荷において相転移温度の上昇はほとんど認められない。
- (ii) 無応力・応力下のいずれの場合にも、50-70K程度の温度ヒステリシスは観察された。
- (iii) 応力負荷の場合は、応力を負荷しない場合と比べて規則化が非常に速く進行することが明らかとなった。応力負荷の場合は、単一バリエーション構造が形成する。
- (iv) 高温から徐冷した場合も、転移温度直下から相変態が進行するのではなく、ある程度過冷された後に相変態は開始する。つまり、準熱平衡にしたがった相変態ではなく、凍結された不規則相状態からの規則化と等価である。

第5章 FePd合金の規則化過程に及ぼす外部磁場効果

5-1 はじめに

外部応力は, FePdの規則化に影響を与えることが示された (第3, 4章). 外部応力の場合と同様の観点から, 外部磁場により組織制御が可能な系と予想される. つまり, c軸方向に1軸磁気異方性 (容易磁化方向) を有することから, 強磁場下での相変態においては, その方位にc軸を有する異方的な組織形成が期待される. また, 外部磁場でこのような組織制御が可能ならば, 圧縮の場合と異なり非接触での組織制御であるので, 実用上有用な方法といえる. そこで, FePdの規則化過程において, 外部磁場が3種類のバリエーションの生成比率にどのような影響をもたらすのかを調べた.

5-2 実験方法

組成比が1対1のFePd合金の単結晶をBridgman法により作製し, 全ての面が{100}面に平行になるような直方体形状の試料を切り出した. 報告されている強磁性FePd合金の磁気定数 (Table 5-I) を考慮し, 以下の2種類の熱処理を行った. 熱処理ダイアグラムをFig. 5.1(a)に示す. 不規則化処理を施した試料の[001]方向に,

(i) 2-10Tまでの磁場を印加し, 規則-不規則変態温度 (923K) 以下の673Kで1-2時間の時効処理,

(ii) 4, 10Tの磁場を印加し, 規則相の磁気転移温度以上の793Kから1K/minで673Kまで徐冷,

を施した. なお, この強磁場発生装置を備えた炉は, 東北大金研 渡辺和雄により作製されたものであり, 装置の概略図をFig. 5.1(b)に示す [Watanabe et al. 96].

この磁場中規則化処理により生成している規則相の3種類のバリエーションの生成比を, 4軸X線回折装置を用いて評価し (第3章の実験方法と同様, 薄板形状の試料), 透過電子顕微鏡を用いて内部組織の観察を行った.

Table 5-I Magnetic properties of equiatomic FePd alloy.

Phase	Temperature	M_s / T	K_1 / MJm ⁻³	T_m / K
Disordered	R.T.	1.32 [I]	—	673-693 [I]
Ordered	R.T.	1.38 [II]	1.8-2.0 [III, III]	753-763 [III]
	673K	0.628-0.641 [III]	0.4-0.5 [III]	

[I] S. Shimizu and E. Hashimoto, J. Jpn. Inst. Metals 35, 902 (1971).

[II] T. Klemmer et al, Scripta Metall. Mat. 33, 1793 (1995).

[III] A.Ye.Yermakov and V.V.Maykov, Phys. Met. Metall. 69, 198 (1990).

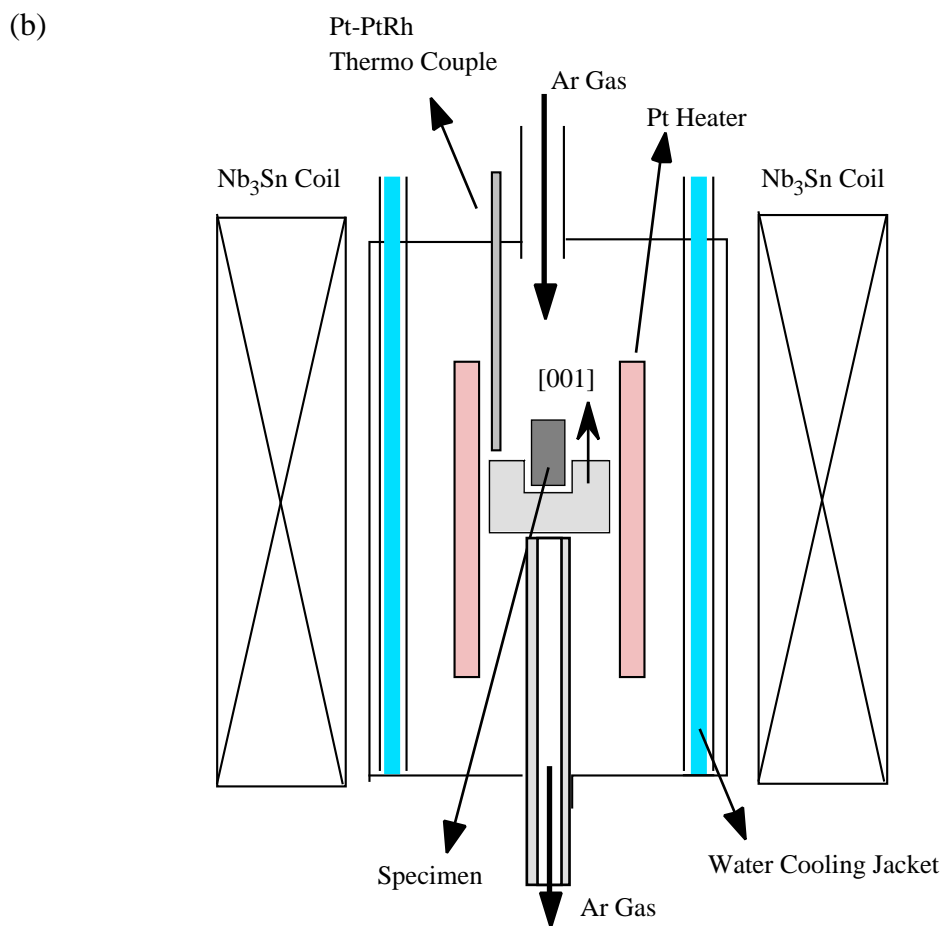
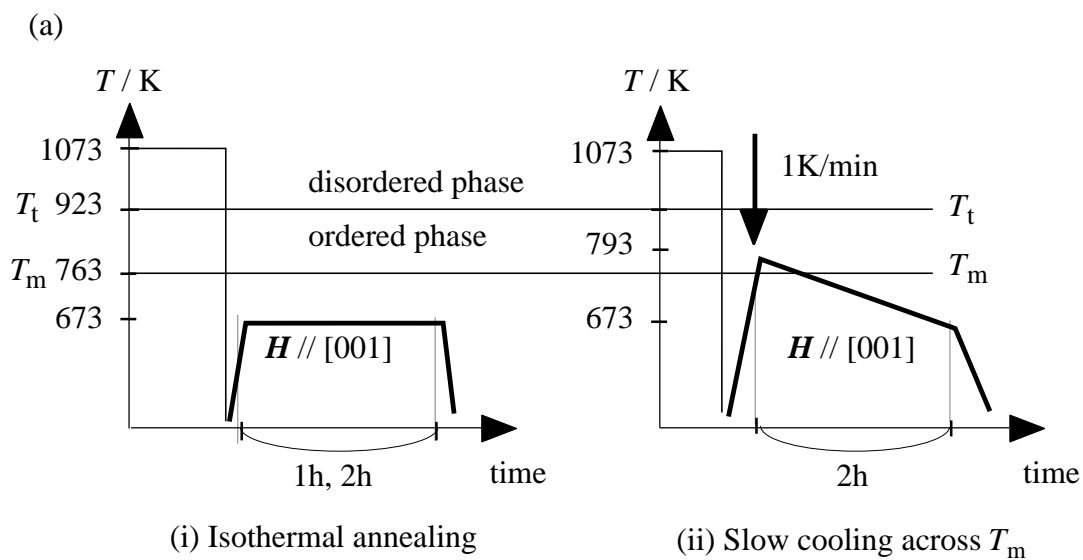


Fig. 5.1(a) Heat treatment diagrams under external magnetic fields. The bold lines indicate the duration when the external magnetic field was applied along the $[001]$ direction. (b) Schematic figure of the furnace equipped with the superconducting magnet.

5-3 実験結果

5-3 (1) 673Kにおける磁場中等温時効

3種類のバリエントから回折される100, 010および001反射強度を4軸X線回折装置により測定した。なお, 001反射は, 磁場方向に平行なc軸を有するバリエントから回折されるものである。これらの強度から見積られる各々のバリエントの生成量をFig. 5.2に示す。磁場方向に平行なc軸をもつバリエントが優先的 (約50%程度) に生成することがわかった。また, 磁場強度が強くなるほど, 同一の時効時間における規則相の全生成量は増加していることがわかる。これは, 規則化の進行が磁場印加により促進されていることを意味する。1時間および2時間時効の結果を比較すると, 生成量の時間変化はあまり見られず, 規則化は停滞する傾向がある。

透過電子顕微鏡観察においても, X線解析と矛盾しない結果が得られた (Fig. 5.3)。特徴的なツイード構造は, 磁場下における規則化においても観察されたが, 磁場印加がない場合と比較すると, ツイードのすじの幅が広がっている。これは, 規則相の生成量が磁場印加により増加していることと対応する。電子線回折図形において, いずれかの[001]方向が磁場印加方向であるが, 規則格子反射の強度は, 磁場方向とそれ以外の方向において, 特に濃淡が明確に現れることはない。これは, 磁場方向に完全には配向していないことを示す。またFig. 5.3(c)に示される001暗視野像から, 規則相ドメインは弾性相互作用の影響により<101>方向に規則的に生成していることがわかる。

実験結果をまとめると, 以下の通りである。

1. 磁場方向に平行なc軸をもつ規則相が他のバリエントより優先的に生成する。
2. 磁場強度の増加に伴い, (規則化初期段階においては) 規則化の進行は速くなる。
3. 規則化初期を経過した後 (1, 2時間時効後) は, 規則化は停滞する傾向がある。
4. 弾性相互作用の影響によりツイードパターンが形成される。

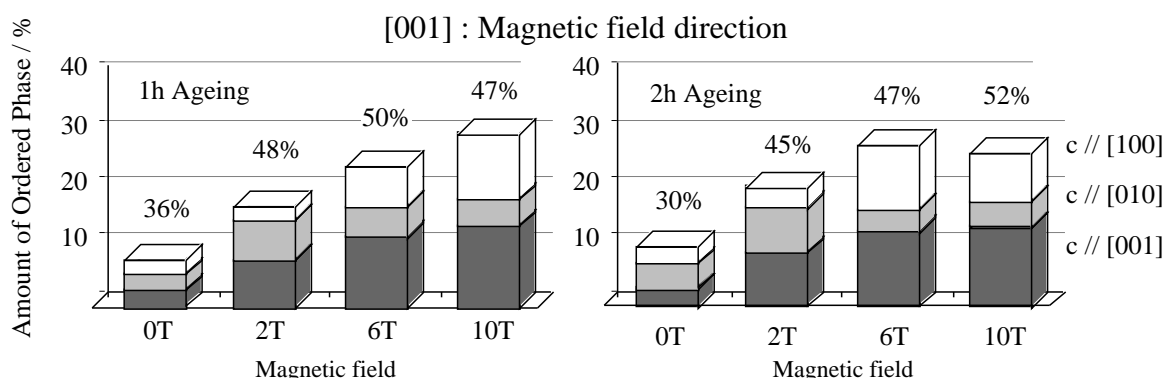


Fig. 5.2 Dependence of the volume fraction of the three variants on external magnetic field.

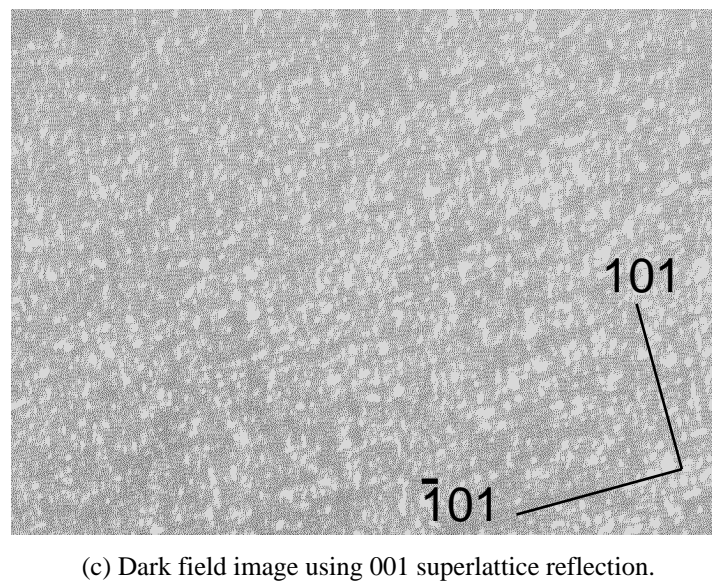
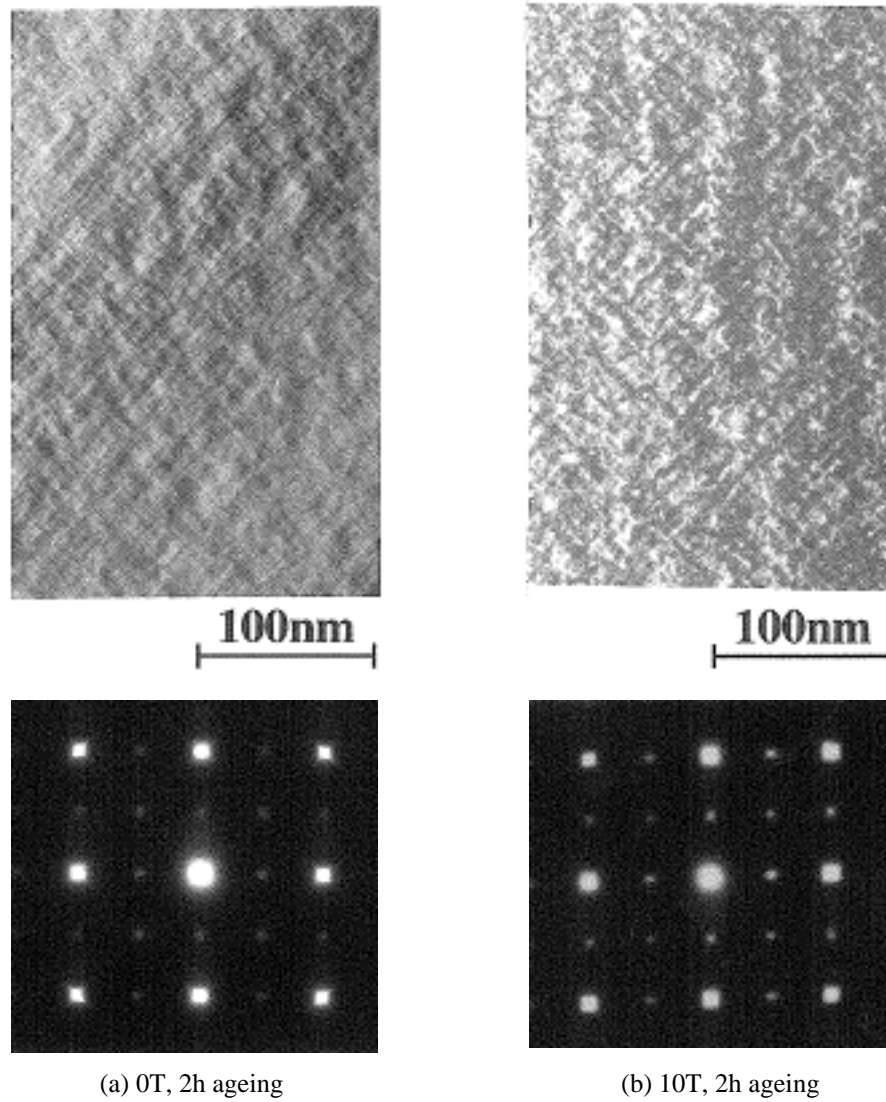


Fig. 5.3 Bright field images of the specimens after ageing (a) without and (b) with the magnetic field of 10T for 2h. (c) Dark field image of the specimen after ageing for 1h under 6T, using 001 superlattice reflection.

5-3 (2) 793Kからの磁場中徐冷

4T, 10Tの磁場下で熱処理した場合のバリエーションの生成比率の結果, および10Tの場合のX線回折図形をFig. 5.4に示す. § 5-3 (1) の等温時効の結果とは異なり, 10Tの磁場下における793Kからの熱処理の場合, 単一バリエーション構造が形成されており, 規則化はすでに完了している. しかし, 4Tの磁場中徐冷処理では, 完全には磁場方向にc軸配向せず (約54%の配向度), さらに, 10Tの場合と同一の熱処理時間であるにもかかわらず, 規則化は完了していないことがわかる.

4Tの磁場下で熱処理した場合の200反射のX線ピークプロファイルを図5.5に示す. fcc母相の200反射ピークおよび $L1_0$ 規則相の2本の200反射 (低角側: 200反射, 高角側: 002反射) が存在することから, この温度領域 (793K付近の温度) での規則化は, 明らかに核生成・成長過程を経ることがわかる.

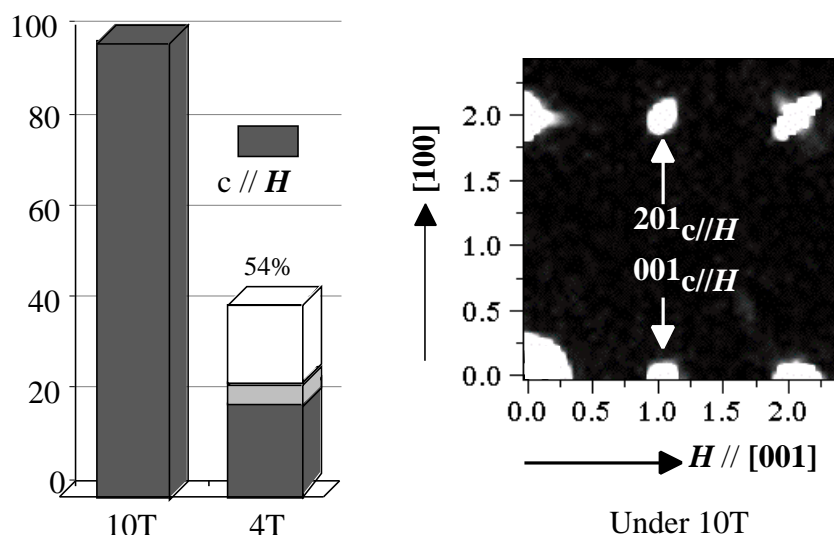


Fig. 5.4 Volume fractions of the three variants (left) and X-ray diffraction pattern for slow cooling under 10T (right).

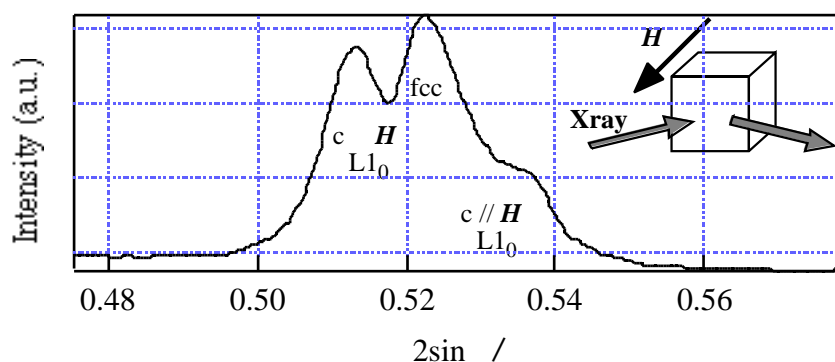


Fig. 5.5 The X-ray profile of the {200} diffractions for the specimen slow-cooled under the external magnetic field of 4T.

5-4 磁気エネルギーの観点からみた磁場効果

5-4 (1) Zeemanエネルギーと結晶磁気異方性エネルギー

L1₀型FePd規則合金のような1軸磁気異方性を示す強磁性体に外部磁場 H を容易磁化方向に垂直に印加した場合について考える。磁気異方性定数を K_1 、飽和磁化の大きさを M_s とすると、全磁気エネルギー F_m は、Zeemanエネルギー（磁化と磁場との相互作用ポテンシャル）と式(1.11)に示される磁気異方性エネルギー $E_{\text{anis}} \approx K_1 \sin^2 \theta$ との和、

$$F_m = -\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{H} + K_1 \sin^2 \theta = -M_s H \cos(\frac{\pi}{2} - \theta) + K_1 \sin^2 \theta, \quad (5.1)$$

で表され、磁化の方向は F_m が極小となる θ で決定される。ここで、 θ は容易磁化軸と磁化ベクトルとのなす角である。 F_m が極小となる θ は、 $\partial F_m / \partial \theta = (2K_1 \sin \theta - M_s H) \cos \theta = 0$ を満たし、 $H \leq 2K_1 / M_s$ の条件の下では、 $\sin \theta = M_s H / 2K_1$ となるので、全磁気エネルギーは、

$$F_m = -\frac{(M_s H)^2}{4K_1}, \quad (5.2)$$

となる。また、 $H \geq 2K_1 / M_s$ の条件の下では、 $\cos \theta = 0$ （容易磁化軸と磁化ベクトルのなす角 θ は $\pi/2$ ）となり、全磁気エネルギーは次式で与えられる：

$$F_m = -M_s H + K_1. \quad (5.3)$$

磁化ベクトルが外部磁場方向に完全に向くときの外部磁場を、異方性磁場 H_A といい、

$$H_A = \frac{2K_1}{M_s}, \quad (5.4)$$

で表わされる。異方性磁場 H_A とは、異方性エネルギーにより容易磁化方向に向こうとする力を磁場に換算したものである。つまり、1軸磁気異方性を示す単結晶試料における保磁力に相当し、式(5.4)に示されるように、磁気異方性定数 K_1 が大きく、かつ磁化 M_s が小さい程、異方性磁場 H_A は大きくなり1軸磁気特性は顕著になる。Yermakovらにより測定されたFePdの磁化および磁気異方性定数の温度依存性をFig. 1.12に示したが、これらは磁気転移温度に近づくと急激に低下する。673Kにおいては、飽和磁化 M_s が0.628-0.754T (500-600 kA/m (=emu/cc))、異方性定数 K_1 が0.3-0.5MJ/m³ (0.5×10^7 ergs/cc) であるので、異方性磁場 H_A は1-2T (10-20kOe)と計算される。

673Kにおける M_s と K_1 の値を用いて、外部磁場 H [T] に対して磁気エネルギー F_m [MJ/m³] を計算すると、

$$F_m [\text{MJ} / \text{m}^3] = -0.50H [\text{T}] \quad (H \geq 2) \quad (\text{c-axis} // H), \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} F_m [\text{MJ} / \text{m}^3] &= -0.125H^2 [\text{T}] \quad (H \leq 2) \\ &= -0.50 - 0.50H [\text{T}] \quad (H \geq 2) \quad (\text{c-axis} \perp H), \end{aligned} \quad (5.6)$$

となる. Fig. 5.6に673Kにおける磁気エネルギーの磁場依存性を示す. 磁場方向 H に平行な c 軸をもつ規則相は, 結晶磁気異方性エネルギーが生じないため, 垂直な c 軸をもつ規則相に比較して磁気エネルギーは低くなる. この磁気異方性エネルギーは, 時効温度の673Kでは約 0.5MJm^{-3} 程度である. なお, 以上の計算は, 印加磁場により磁化や結晶磁気異方性定数がほとんど変化しない強磁性状態の場合に適用できる. 常磁性状態の磁気エネルギーの計算を行うには, 磁場下における磁化や結晶磁気異方性定数の大きさを評価する必要がある.

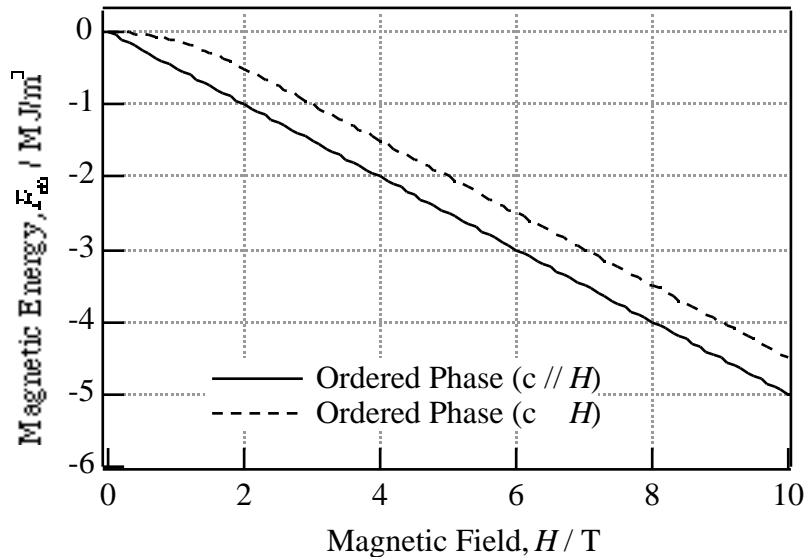


Fig. 5.6 Magnetic energy (Zeemann energy and Magnetic anisotropy energy) under magnetic fields.

5-4 (2) 磁場下における磁化および磁気転移温度の変化

一般に, 強磁性-常磁性転移は零磁場では2次相転移であり, 磁気転移温度は厳密に定義される. しかし, 磁場下では常磁性相が帯磁するため, 磁気転移温度の厳密な定義はできず, 磁気転移温度は曖昧になる (あるいは上昇, 変化する). すなわち当然ではあるが, 1次相転移に有用なClausius-Clapeyron型の式は適用できない. ここでは, 2Tから10Tの磁場下における磁化, 結晶磁気異方性定数および磁気転移温度の変化を, Curie-Weiss (キュリー・ワイス) の分子場近似を用いて見積もる.

Curie-Weiss近似によれば, 自発磁化 M_s の温度依存性は, 外部磁場 H と分子場係数 α を用いて,

$$M_s(T) = N\mu \tanh\left[\frac{\mu(H + \alpha M_s)}{kT}\right], \quad (5.7)$$

と表わされる。ここで、 μ は1原子当りの平均磁気モーメントであり、 N は原子数である。零磁場 $H = 0$ の場合の解より、分子場係数 α は、 $H = 0$ の場合の磁気転移温度 $T_m^{(0)}$ を用いて $\alpha = kT_m^{(0)} / \mu^2 N$ で与えられる。 $X = \mu(H + \alpha M_s) / kT$ において M_s について解いた後 α を消去し、式(5.14)に代入して T について解くと、

$$\frac{T}{T_m^{(0)}} = \frac{\tanh(X)}{X} + \frac{\mu H}{kT_m^{(0)} X}, \quad (5.8)$$

が導かれる。また、 $M_s(0) = N\mu$ とおき、 $\alpha = kT_m^{(0)} / \mu^2 N$ の関係を用いると、 M_s は X を用いて、

$$\frac{M_s(T)}{M_s(0)} = \frac{T}{T_m^{(0)}} X - \frac{\mu H}{kT_m^{(0)}}, \quad (5.9)$$

と表わされる。式(5.8)および(5.9)から X を消去することにより、 $M_s(T) / M_s(0)$ および $T / T_m^{(0)}$ の関係をプロットすることができる。また、磁気異方性定数は磁化に依存し、一軸磁気異方性の強磁性体では、

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \left(\frac{M_s(T)}{M_s(0)}\right)^3, \quad (5.10)$$

が成立する [強磁性体の物理 (裳華房)]. 零磁場における磁化曲線を実験値とともに Fig. 5.7 に示す。FePd 合金の磁化および磁気異方性定数の温度依存性 [Yermakov and Maykov 90] は、分子場近似 (スピン量子数が $s=1/2$) による磁化の温度依存性および式(5.10)の3乗則とよく一致している。

外部磁場を考慮した計算においては、原子の平均磁気モーメント μ の値が必要である。等比組成においては、 $\mu \approx 1.6\mu_B$ (μ_B はBohr磁子数) と報告されている [Matsui and Adachi 89]. N をアボガドロ数とすると $N\mu = 8.371$ [J / T] (単位Tはテスラ) であり、ガス定数 $R = Nk$ を用いて式(5.8)および(5.9)を計算した。外部磁場 H が0T, 4Tおよび10Tの場合の、規則相および不規則相における磁化–温度曲線を Fig. 5.8 に示す。なお、温度および磁化は、それぞれ規則相の磁気転移温度 ($T_m^{(0)} = 763\text{K}$) および絶対零度における磁化 (1160 kA/m (= emu/cc)) の値で規格化している。また不規則相の磁化は、室温における値 (規則相 1100 kA/m, 不規則相 1050 kA/m) の比でスケールしてある。

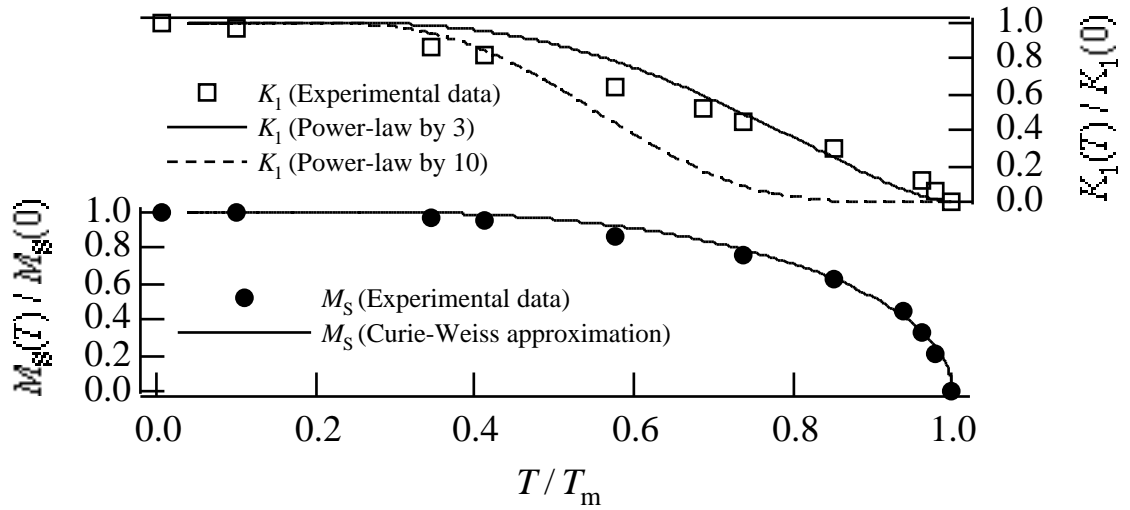


Fig. 5.7 Magnetization and magnetic anisotropy constant versus temperature curves obtained by the experiment (Yermakov 90) and the theoretical calculation (by the Curie-Weiss molecular field approximation).

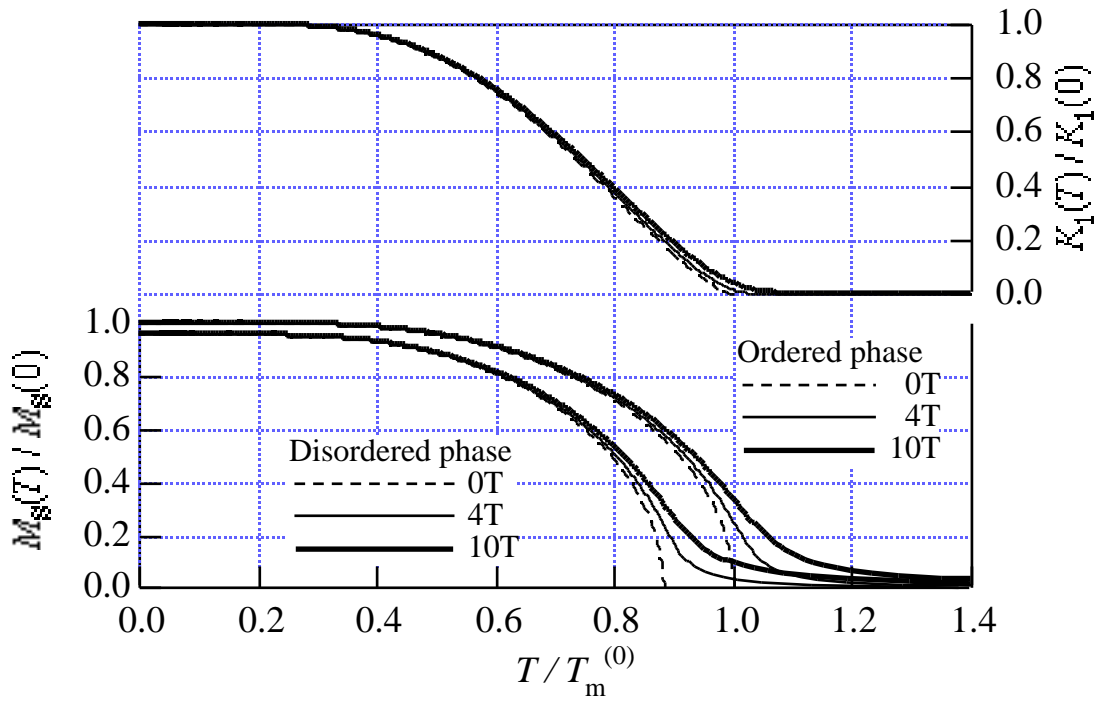


Fig. 5.8 Magnetization and anisotropy constant versus temperature curves for $H = 0, 4$ and 10 [T] calculated by the Curie-Weiss molecular field approximation.

793K, 773K, 673K の温度での磁場 H の下における飽和磁化 M_s および結晶磁気異方性定数 K_1 の値を以下のTable 5-II に示す. なお, 絶対零度における結晶磁気異方性定数の値は $K_1(0) = 2.2 \text{ MJm}^{-3}$ であり, この値を用いて K_1 は計算されている.

Table 5-II Magnetization and anisotropy constant

At 793K	Ordered phase		Disordered phase
H / T	M_s / kAm^{-1}	K_1 / MJm^{-3}	M_s / kAm^{-1}
0	0	0	0
2	78.9	0.000691	19.1
4	144	0.00420	35.3
6	196	0.0106	52.5
8	238	0.0190	69.5
10	273	0.0286	86.3
At 773K	Ordered phase		Disordered phase
H / T	M_s / kAm^{-1}	K_1 / MJm^{-3}	M_s / kAm^{-1}
0	0	0	0
2	180	0.0082	21.8
4	249	0.0219	43.3
6	297	0.0369	64.4
8	333	0.0520	85.1
10	363	0.0675	105
At 673K	Ordered phase		Disordered phase
H / T	M_s / kAm^{-1}	K_1 / MJm^{-3}	M_s / kAm^{-1}
0	657	0.398	0
2	667	0.418	224
4	677	0.438	281
6	687	0.456	320
8	696	0.475	351
10	703	0.490	377

5-4 (3) 外部磁場下におけるGibbsおよびHelmholtzの自由エネルギー

Gibbsの自由エネルギー $G(T, H)$ およびHelmholtzの自由エネルギー $F(T, M)$ の全微分形は, それぞれ $dG = SdT - MdH$, $dF = SdT + HdM$ で与えられ, それらはお互いにLegendre変換で結ばれている:

$$G(T, H) = F(T, M) - HM, \quad (5.11)$$

したがって, 温度 T , 磁化 M (外部磁場 H のもとで磁化が M になっている場合) の磁性体のHelmholtzの自由エネルギーは,

$$F(T, M) = F(T, M(0)) + \int_{M(0)}^{M(H)} HdM, \quad (5.12)$$

であり, 温度 T , 磁場 H におけるGibbsの自由エネルギーは,

$$G(T, H) = G(T, 0) - \int_0^H MdH, \quad (5.13)$$

と表される. 零磁場においては $G(T, 0) = F(T, M(0))$ である. Table 5-II に示した磁気定数を用いて, 式(5.13)により計算したGibbsの自由エネルギー変化 ΔG の磁場依存性をFig. 5.9に示す.

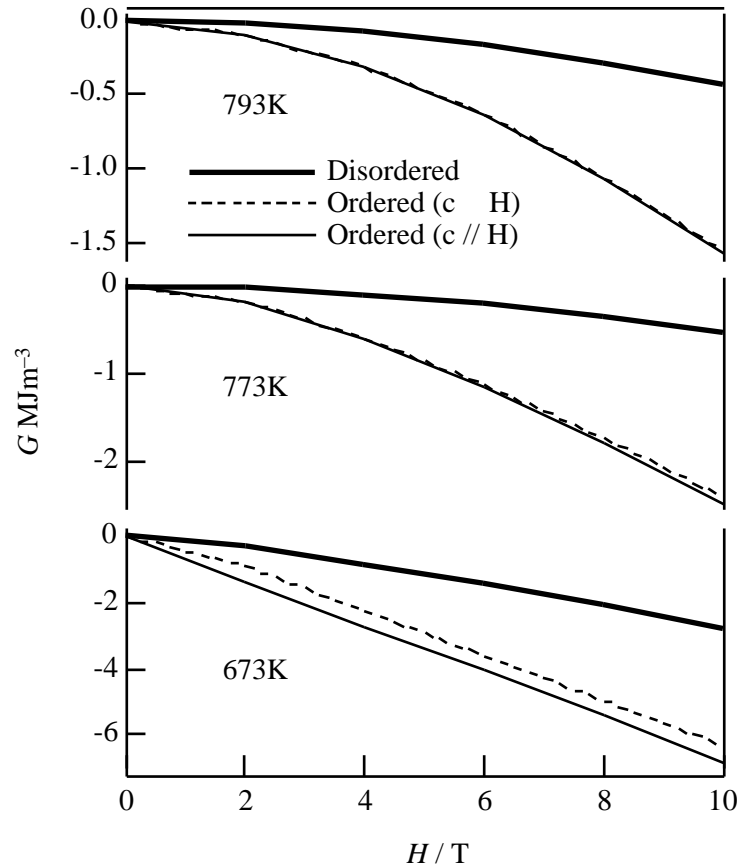


Fig. 5.9 The Gibbs free energy change as a function of magnetic field.

磁場下における規則化実験の結果を、上で計算されたGibbs自由エネルギーの変化と照らし合わせて考察する。主な磁場効果として、磁場方向へのc軸配向が挙げられる。磁場方向 H に平行なc軸をもつバリエーションが生成するのは、結晶磁気異方性エネルギーが生じないためである。この磁気異方性エネルギーは、時効温度が673Kの場合、(異方性磁場以上の磁場下で) ほぼ一定値の約 $0.4\text{--}0.5\text{MJm}^{-3}$ 程度である。したがって、Fig. 5.1で示されたように、どの磁場においても配向度はほぼ一定値(約50%程度)になったと考えられる。一方、 $L1_0$ 規則相が常磁性になるような高温では、磁場強度が増加するにつれて、磁気異方性エネルギー定数も大きくなる。すなわち、配向度には磁場依存性があると考えられる。実際、磁気転移温度近傍の熱処理においては、4Tの磁場下では単一バリエーションは形成されなかったが、10Tの磁場下では単一バリエーション構造が形成された。これらの結果は、Fig. 5.9のGibbsの自由エネルギー変化から良く説明できる。しかし、単純に解釈できないのは、その磁気異方性エネルギーの大きさと配向度の関係である。磁気転移温度以上の高温においては、結晶磁気異方性は小さいので、磁場に平行なc軸をもつバリエーションと垂直なc軸をもつバリエーションのエネルギー差は高温ほど小さくなる。低温における規則化の方が、その差は大きくなるので、配向という観点からは有利と考えられるが、実験では高温における方が配向効果は顕著であった。配向現象を理解するためには、エネルギー論以外の別の考察が必要であろう。少なくとも、高温と低温では規則化の進行モードが異なることに注意すべきである。統計熱力学的な手法(CVMあるいはMC)によれば、673Kにおける規則化はスピノーダル規則化とよばれる均一規則化の温度領域である(第6章を参照)。なお、スピノーダル規則化温度は約741-793Kと推算しており、実験的には少なくとも793Kの温度付近では核生成・成長型のX線ピークプロファイルを示している(Fig. 5.3を参照)。すなわち、790K近傍で規則化が起こる場合は、核生成・成長過程を経ることが予想される。磁場効果に関する実験結果は、定性的には応力効果の場合と同様である。すなわち、高温では応力効果が顕著に見られ、低温ではその効果はほとんど見られなかった。顕著な応力・磁場効果が現れるためには、どちらの場合も核生成・成長型の相変態であることが必要と考えられる。そこで、第7章では、優先バリエーションとそうでないバリエーションの核生成比率の計算による定量的な議論を行い、相変態モードの考慮の必要性を検討する。

磁場効果のもう一つの効果として、磁場強度が増加すると、規則化の進行が速くなることが挙げられる。これは、Fig. 5.9からもわかるように、磁場強度の増加に伴い不規則相と規則相との自由エネルギー差が大きくなり、相変態の駆動力が増すためと考えられる。同一温度では、拡散係数や化学的自由エネルギー差などの諸条件が等しいので、速度論の観点からも磁気エネルギーの利得により規則化が促進されたと考えてよい。

5-4 (4) 核生成型の相変態における反磁場エネルギーの効果

核生成型の場合には、強磁性の規則相が不規則相中に生成するので、磁極密度が上昇し、それに伴い反磁場（内部磁場）が生じる。スピノーダル分解においては、この反磁場は相分解の方向性に大きく影響することが示唆されている [Cahn 63].

ここでは核生成型の規則化に伴う反磁場の効果について考察する。規則相が空間的に分散することにより反磁場 h が生じる： $h = N_d M$ 。ここで、 N_d は生成する規則相の形状に依存する反磁場係数である。この反磁場を考慮した有効磁場の下で規則相が磁化する場合の空間的に平均化されたZeemanエネルギー（式(5.11)の $-HM$ 項に相当する）は、規則相の生成分率を v とすると、

$$\langle \Delta E_Z \rangle = -v \int_0^M (H - h) dM = v \left(-HM + \frac{1}{2} N_d M^2 \right), \quad (5.14)$$

となる。但し、式(5.14)は、外部磁場が形状磁気異方性に関する異方性磁場より大きい ($H \geq N_d M$) 場合に成立する（形状磁気異方性に関しては補遺を参照）。板状の場合は、 $N_d = 4\pi$ であり、 $v = 1/2$ とすると、 $\langle \Delta E_Z \rangle = -HM/2 + \pi M^2$ となり、Cahnの結果と一致する。

Fig. 5.9に示した自由エネルギー変化においては、この反磁場エネルギーを考慮していない。しかし、式(5.14)からわかるように、反磁場効果はZeeman効果を抑制する。Zeeman効果は、全てのバリエーションに対して、自由エネルギーを低下させ規則相を安定化させるように働くので、Zeeman効果が大きいと、配向に重要な磁気異方性エネルギーの効果が相対的に小さくなる。したがって、反磁場効果はZeeman効果を抑制するという点で重要である。

5-5 結論

外部磁場印加により、ある熱処理条件の下では、単一バリエーション構造を形成させることに成功した。この結果は、応力負荷の場合と異なり、非接触の組織制御という点で工学的に重要である。本研究において得られた、FePd合金のfcc / L1₀相転移に及ぼす外部磁場効果をまとめると次のようになる。

- (1) 比較的高温における熱処理で単一バリエーション構造は形成した。つまり、核生成・成長型の場合に磁場配向は顕著であり、スピノーダル規則化の場合は顕著ではない。
- (2) 外部磁場が強いほど、Zeeman効果が顕著なり、規則化の進行を促進させる。
- (3) バリエーション配向という点においては、Zeeman効果は逆効果である。
- (4) 磁場による磁気特性の変化により、磁場効果は出現する場合としない場合がある。外部

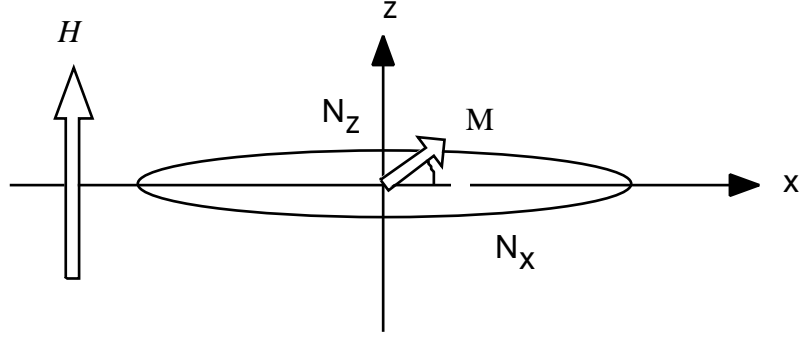
磁場が強い方が、磁気転移温度以上においても磁化をもつので磁場効果は発現する。

(5) 核生成・成長型の規則化のような、(強磁性の) 生成相が空間的に分散するような相変態モードにおいては、反磁場エネルギーの影響を考慮することが必要であろう。

相変態を磁場により制御する場合は、その相変態の変態過程 (本系の場合では、核生成・成長型あるいはスピノーダル規則化型であるか) をあらかじめよく把握しておくことが必要条件であり、応力効果の場合と同様、「磁場強度が強ければ、どのような場合でも顕著な効果が得られる」といった単純なものではない。

応力効果に関する実験結果を総合すると、顕著な外場配向を示すのは、両者の場合において、相変態が核生成・成長型で進行する場合であることが明らかとなった。特に、磁場効果については、磁気エネルギーの観点からは逆センスの結果を与えている。このことから、外場下における組織形成を論ずる際は、エネルギー論のみではなく、速度論的な視点からの考察が重要であると考えられる。

補遺 形状磁気異方性に関して



上図のような単磁区粒子のz方向に外部磁場を印加した場合の磁気エネルギーは,

$$F = \frac{1}{2}(N_x \cos^2 \theta + N_z \sin^2 \theta)M^2 - HM \sin \theta = \frac{1}{2}N_x M^2 + K_U \sin^2 \theta - HM \sin \theta,$$

であり, このとき形状磁気異方性定数は, $K_U \equiv (1/2)(N_z - N_x)M^2$ として定義される. 平衡回転角 θ は,

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = \cos \theta (2K_U \sin \theta - HM) = 0,$$

を満たすので,

$$\cos \theta = 0, \sin \theta = \frac{HM}{2K_U} \leq 1,$$

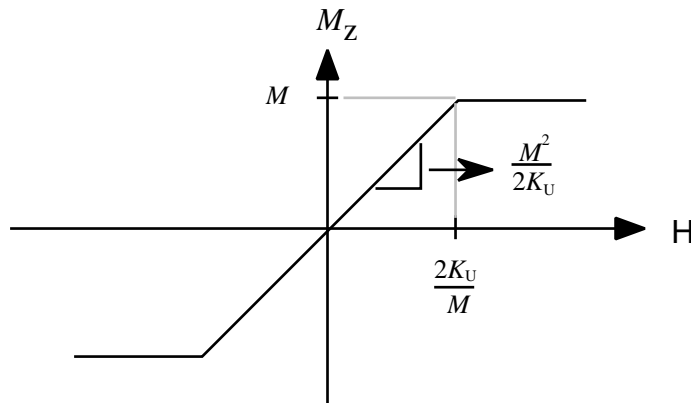
である. 故に, 形状磁気異方性に関する異方性磁場 H_A は,

$$H_A = \frac{2K_U}{M},$$

である. 例えば, 平板状の場合, 反磁場係数は $N_z = 4\pi$, $N_x = 0$ であり, この場合の形状磁気異方性定数は,

$K_U \equiv (1/2)(N_z - N_x)M^2 = 2\pi M^2$ であり, 異方性磁場 H_A は, $H_A = 2K_U / M = 4\pi M (= N_z M)$ である. この場合

の磁化-磁場曲線をかくと, 下図のようになる.



第6章 モンテカルロ法によるfcc / L1₀相転移のモデル計算

6-1 はじめに

外場効果を定量的に議論するためには、外場印加による自由エネルギー変化の他に、化学的自由エネルギーを求める必要がある。規則合金の配置に関する自由エネルギー (Configurational free-energy) を計算する方法としては、古くからBragg-Williams近似法 (BWM) が知られている。BWMは定性的には見通しの良い結果を与えるが、定量的には実験結果との一致は良くなく、最近はクラスター変分法 (CVM) などによる計算が広く行われてきている。

配置に関する自由エネルギーを計算するには、配置に関する内部エネルギーとエントロピーを求めなければならない。内部エネルギー E は、原子対相互作用エネルギーの和で表すとすれば、原子配列から一義的に計算できる。一方、配置のエントロピー S は、所定のエネルギー E を実現する配列の総数、いわゆる状態数 $W(E)$ 、を数えてボルツマンの式 $S = k \ln W(E)$ により計算される。したがって、同一エネルギー E の状態数 $W(E)$ をいかに高い近似で求めるかが、自由エネルギーを解析的に計算するときに重要となる。解析的計算の一つであるBWMは、 $W(E)$ の見積もりの近似度が低く、特にフラストレート構造であるfcc基規則構造への適用には問題があるのに対し、CVMはフラストレート構造を良く取り扱うことができる [Kikuchi and Sato 74, de Fontaine 79]。しかし、BWMに比較すると、自由エネルギーの表式そのものが非常に複雑であり、大きな単位胞を有する規則構造や多元系合金の規則相などに適用するのは一般に容易ではない。そこで、原子あるいはスピンの配列に関する統計熱力学計算を高い近似で行うことができるモンテカルロ・シミュレーションにより [Flinn and McManus 61], fcc / L1₀相転移のモデル計算を行なった。その際、外場下にある系の自由エネルギー計算方法を新たに提案した [Ichitsubo et al. 99]。また、応力下での転移温度の計算、転移温度と原子間相関距離との関係、スピノーダル規則化温度の推定などを行った。

本題に入る前に、まず簡単にモンテカルロ (MC) ・シミュレーションの原理について簡単に説明する。モンテカルロ・シミュレーションとは、加重サンプリングを行い、系の熱平衡近傍の状態を作り出す方法である。ランダムに配置された原子配列から、熱平衡状態におけるスピンや原子の配列を再現するまでの原理は次のとおりである。状態 i のエネルギーが E_i で与えられるスピン系の分配関数は、

$$Z = \sum_i \exp(-E_i / kT), \quad (6.1)$$

で与えられ、状態 i が実現する確率は、カノニカル分布に従うので、

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (6.2)$$

となる。モンテカルロ・シミュレーションでは、全スピン配置についての和を、式(6.1)に実効的に効いてくる熱平衡エネルギー近傍の配置の和で近似する。このためには、カノニカル分布の式(6.2)に比例したある確率に従って配置を選ぶ必要がある。その確率を決定する方法を以下に簡単に説明する [Gunton et al. 83].

ある時刻 t で状態 i が実現する確率を $P_i(t)$ とする。この時間変化はマルコフ型のマスター方程式、

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_k \left[-P_i(t)w(i \rightarrow k) + P_k(t)w(k \rightarrow i) \right], \quad (6.3)$$

に従うとすれば、熱平衡状態では $dP_i(t)/dt \rightarrow 0$ となり、熱平衡分布は式(6.2)で与えられる。式(6.3)において熱平衡に到達する十分条件として、遷移確率 $w(i \rightarrow k)$ と $w(k \rightarrow i)$ の間に、

$$w(i \rightarrow k) \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = w(k \rightarrow i) \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right), \quad (6.4)$$

なる関係が見いだされる (詳細釣り合いの条件)。この詳細釣り合いの条件からは、遷移確率 $w(i \rightarrow k)$ は一義的には決定されず、その選択には自由度がある。次の2つの確率がよく採用される。

$$(i) \text{ メトロポリスの方法} \quad w(i \rightarrow k) = \min \left[\exp\left(-\frac{E_k - E_i}{kT}\right), 1 \right]. \quad (6.5)$$

$$(ii) \text{ 熱浴法} \quad w(i \rightarrow k) = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh\left(-\frac{E_k - E_i}{2kT}\right) \right]. \quad (6.6)$$

これらの確率で状態遷移させれば、分配関数 Z の詳細を知ることなしに、熱平衡近傍のスピン配置を重点的にサンプリングすることが可能となる。

6-2 モンテカルロ法を併用した配置の自由エネルギー計算法

一般性を考慮して、外場下における系の自由エネルギーの計算をするための熱力学的関係式を示す [Ichitsubo et al. 99]. 外場 $\{X_i\}$ とそれに共役な示強変数 $\{Y_i\}$ を考える。外場 $\{X_i\}$ の下での全自由エネルギー $F_{\text{total}}(T, \{X_i\})$ (一般化されたGibbs (total) 自由エネルギー)は、

$$F_{\text{total}}(T, \{X_i\}) = \left(E - \sum_i X_i Y_i \right) - TS = F(T, Y_i) - \sum_i X_i Y_i, \quad (6.7)$$

で与えられる。ここで、 $F(T, Y_i)$ はHelmholtz自由エネルギーであり、 $F_{\text{total}}(T, \{X_i\})$ と $F(T, Y_i)$ は、ルジャンドル (Legendre) 変換によって結ばれている。熱力学の基本公式より、 $dE = TdS + \sum_i X_i dY_i$ が成立するので、Helmholtz自由エネルギー $F(T, Y_i)$ の全微分形は、 $dF = -SdT + \sum_i X_i dY_i$ となり、 $F(T, Y_i)$ は、

$$F(T, \{Y_i(X_i)\}) = F(T, \{Y_i(0)\}) + \sum_i \int_{Y_i(0)}^{Y_i(X_i)} X_i dY_i, \quad (6.8)$$

で表わされる。ここで、 $Y_i(X_i)$ は外場 X_i の下での Y_i である。 Y_i の X_i 依存性を知れば、式(6.8)は計算することが可能である。この処方が通常のHelmholtz自由エネルギー計算法である。

ここで、モンテカルロ法を併用した熱力学的積分法 (Thermodynamic Integration method with Monte Carlo simulation) に基づいた他のアプローチを示す。外場が一定の場合は、 $dX_i = 0$ であるので、

$$TdS = d\left(E - \sum_i X_i Y_i\right), \quad (6.9)$$

が成立する。したがって、熱力学的積分、

$$S(E, Y_i) = \int_{E_r - \sum_i X_i Y_{i,r}}^{E - \sum_i X_i Y_i} \frac{1}{T} d\left(E - \sum_i X_i Y_i\right) + S_r, \quad (6.10)$$

により、外場 X_i の下で共役変数 Y_i をもつ系のエントロピーを計算することができる。ここで、式(6.10)の添字の r は、参照状態を示している。例えば、参照状態は絶対零度や無限高温のときの状態とするのが便利である。無限高温を参照とする場合は、ランダム溶体モデルが厳密に適用できるので、 E_r および S_r は、

$$E_r = (Nz/2) \sum_{i,j} \epsilon_{ij} x_i x_j, \quad S_r = -Nk \sum_i x_i \ln x_i, \quad (6.11)$$

で表わされる。ここで x_i は成分 i の組成である。

モンテカルロ・シミュレーションでは、温度 T や外場 X_i を与えると、熱平衡状態の原子配置が得られるので、複数の温度でシミュレーションを実行すれば、そこから T と $E - \sum_i X_i Y_i$ の関係が求められる。すなわち、式(6.10)の積分によるエントロピー計算を実行することができ、式(6.7)からHelmholtz自由エネルギー $F(T, Y_i)$ およびGibbs自由エネルギー $F_{\text{total}}(T, \{X_i\})$ の計算を行うことができる。

6-3 fcc / L1₀規則-不規則相転移における自由エネルギー計算

6-3 (1) モデル結晶とシミュレーション手順

シミュレーションで用いたモデル結晶は、20³個のfcc単位胞を並べたもので、周期的境界条件を採用した。第 n 隣接位置にある原子AおよびBの原子間相互作用エネルギーを $\varepsilon_{AB}^{(n)}$ と記述すれば、有効相互作用エネルギーは、

$$v^{(n)} = (\varepsilon_{AA}^{(n)} + \varepsilon_{BB}^{(n)}) / 2 - \varepsilon_{AB}^{(n)}, \quad (6.12)$$

と定義され、規則化の系であるならば、第1有効相互作用エネルギーは $v^{(1)} > 0$ である。このとき、系の内部エネルギーは、それらの和で表現されると仮定した場合、

$$E = - \sum_n v^{(n)} q_{AB}^{(n)}, \quad (6.13)$$

となる。ここで、 $q_{AB}^{(n)}$ は第 n 隣接位置関係にあるAB対の数である。外場が無い状態では、系のハミルトニアン \mathcal{H} は、式(6.13)の内部エネルギーに等しい： $\mathcal{H} = - \sum_n v^{(n)} q_{AB}^{(n)}$ 。ここで、 $v^{(n)}$ は反強磁性Isingスピン

($S_i = \pm 1$) モデルのハミルトニアン $\mathcal{H} = \sum_n \left(-J^{(n)} \sum_{\langle n, nN \rangle} S_i S_j \right)$ における交換相互作用エネルギー $J^{(n)}$ とは、

$v^{(n)} = 2J^{(n)}$ の関係にある。

カノニカル・シミュレーション (Canonical Simulation) を実行し、組成は化学量論組成で完全規則状態を初期状態とし、メトロポリスの方法に従い、原子の交換確率は $\min[\exp(-\Delta\mathcal{H} / kT), 1]$ で与えた。

6-3 (2) 外場がない状態での自由エネルギー計算

外場がかかっていない状態、つまり $X_i = 0$ の場合を考える。まず、第1近接相互作用モデルにおける結果を示す。シミュレーションにより得られた、長範囲規則度 η 、短範囲規則度 ζ 、内部エネルギー $E / Nv^{(1)}$ の温度 $kT / v^{(1)}$ に対する変化をFig. 6.1に示す。長範囲規則度 η は相転移温度 $kT_t / v^{(1)} \cong 0.882$ において $\eta_t \cong 0.851$ から0になり、以前の報告値と良く一致する [Binder 80, Ackermann et al. 86]。

Fig. 6.2(a)に、温度の逆数 $v^{(1)} / kT$ と内部エネルギー $E / Nv^{(1)}$ の関係を示す。網掛部分の面積は、1次相転移に伴うエントロピー差 (entropy gap) $\Delta S / Nk$ を示している。式(6.10)において $X_i = 0$ を考慮し、Fig. 6.2(a)の $v^{(1)} / kT$ の曲線を $E / Nv^{(1)}$ で数値積分し、配置のエントロピー $S(E) / Nk$ を求めた。Fig. 6.2(b)に示された曲線の接線の傾きは、平衡温度の逆数 $v^{(1)} / kT$ を示しており、破線の傾きは、転移温度の逆数 $v^{(1)} / kT_t$ を示している。

Fig. 6.3に自由エネルギーの温度依存性を示す。絶対零度における完全規則状態の自由エネルギー値を0とした。比較のため、CVM四面体近似によって計算した自由エネルギー曲線も示してある。MCとCVMによって計算された転移温度、 T_t^{MC} および T_t^{CVM} はよく一致しているが、わずかながらMC法による相転移温度の方が低くなっている。これは、MC法においては、CVMより多くの（あるいは遠距離の）原子間相関を考慮することができるために、計算の近似度が高くなっているためである。これについては、§ 6-3 (3)で述べる。自由エネルギーの絶対値は、低温から転移温度付近の温度まで良く一致している。

次に、第1および第2近接相互作用をする結晶モデルを考える。第2および第1近接有効相互作用エネルギーとの比を $\alpha = v^{(2)} / v^{(1)}$ とする。Fig. 6.4に、 $\alpha = 0, -0.2, -1$ の場合の自由エネルギー計算の結果を示す。相転移温度は $\alpha = -0.2$ のときは $kT_t / v^{(1)} \doteq 1.47$ 、 $\alpha = -1$ のときは $kT_t / v^{(1)} \doteq 3.57$ であった。挿入図は、転移温度近傍の拡大図である。 $T < T_t$ の温度領域の不規則相の自由エネルギーは、

$$F_{\text{dis}}^*(T) = E_{\text{dis}}(T_t) - TS_{\text{dis}}(T_t), \quad (6.14)$$

により求めたものであり、不規則相の自由エネルギーの相転移温度 T_t における接線と等価である。 $|\alpha|$ が大きくなるにつれて、相転移温度 T_t も上昇する。また、挿入図をみてもわかるように、不規則相および規則相の自由エネルギー曲線は、 $|\alpha|$ が大きいほど接する様に交わり、2次相転移に近づく傾向がある。

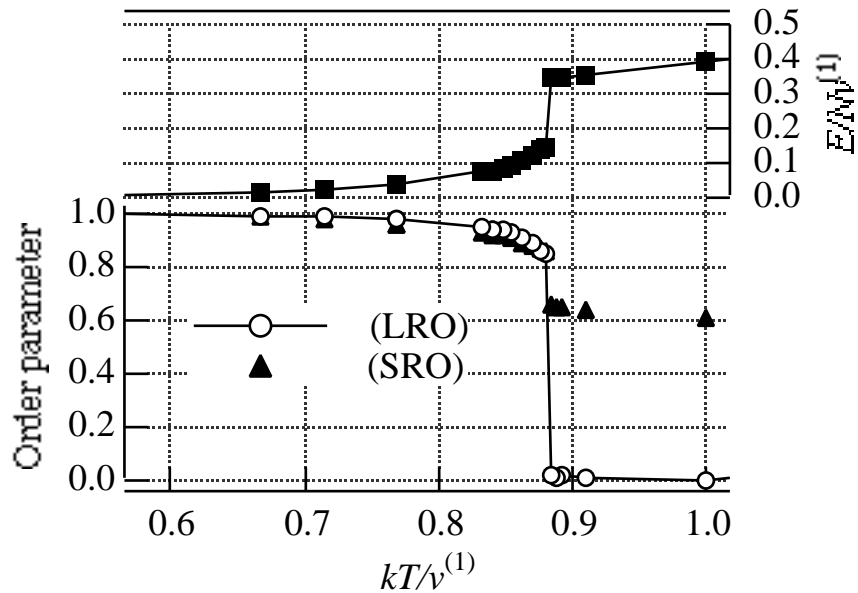


Fig. 6.1 The long-range and short-range order parameters, and the internal energy as a function of temperature.

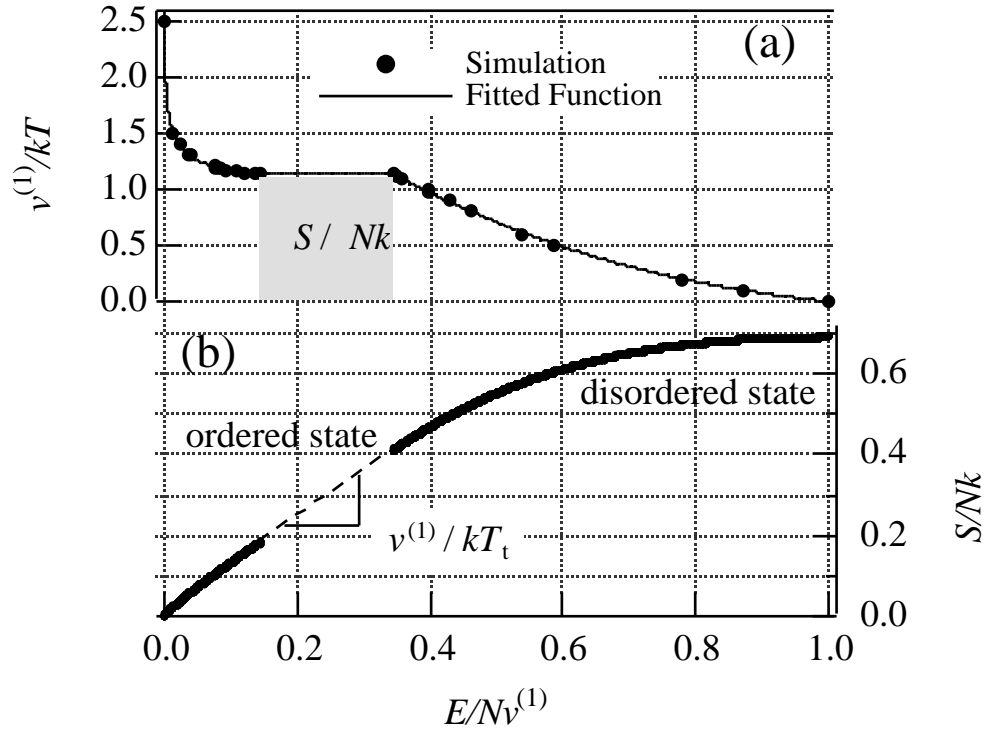


Fig. 6.2 (a) The curve of reciprocal temperature versus the internal energy, (b) the configurational entropy calculated via the thermodynamic integration method.

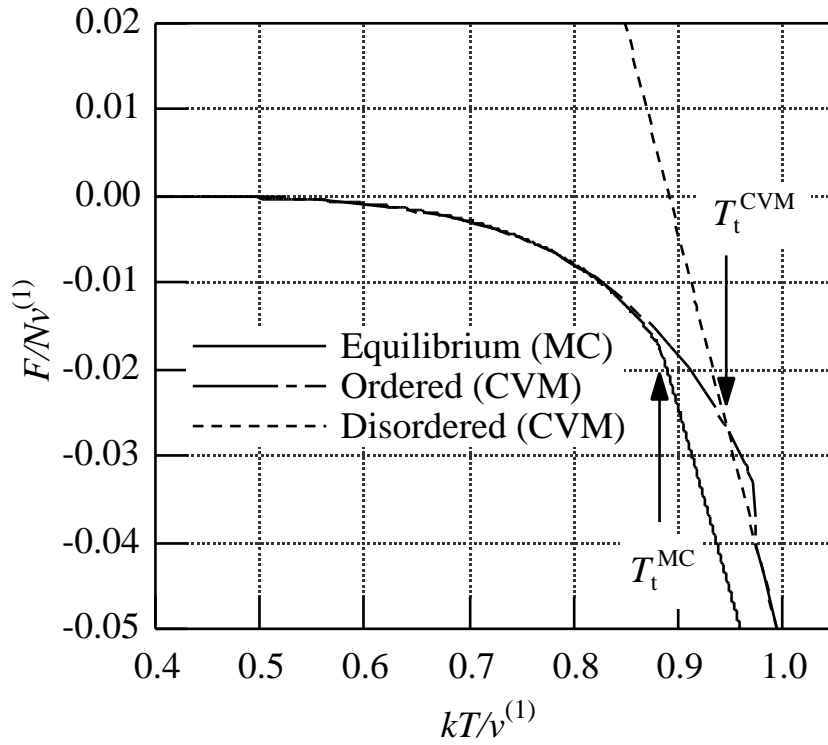


Fig. 6.3 The configurational free-energies as a function of temperature. The solid curve indicates the free-energy by the thermodynamic integration combined with MC simulation, and the broken curve indicates that by the CVM.

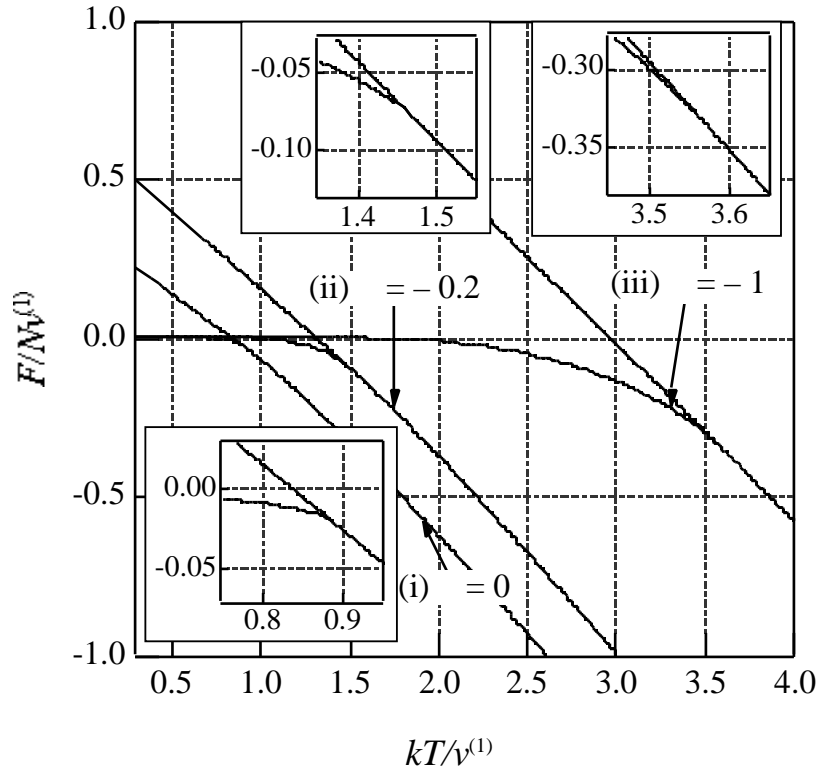


Fig. 6.4 The configurational free-energies as a function of temperature for $\alpha = 0, -0.2$ and -1 .

6-3 (3) 相転移温度と原子間相関

α の値が大きくなるにつれて, CVMによる相転移温度とMCによる相転移温度の違いが大きくなることが報告されている [Mohri et al. 85]. $\alpha = 0$ の場合における相転移温度の不一致は, 原子間相関距離の観点からすでに議論がなされている [Polgreen 84]. この理由を同様の観点から考察した.

§ 6-3 (2) で述べたように, $\alpha = 0$ の場合は, 強い1次相転移であるのに対し, $\alpha = -1$ の場合は, ほぼ2次相転移になる. $\alpha = 0$ の場合は相転移温度直上における不規則相の原子間相関距離は短く, 逆に $\alpha = -1$ の場合の不規則相の原子間相関距離は長くなることが予想される. モンテカルロ・シミュレーションによる結果から原子間相関関数を計算し, 相関距離の α 依存性を調べた.

サイト \mathbf{R} における原子の濃度を $n(\mathbf{R})$ と定義する. ここで, A原子が占める場合は $n(\mathbf{R}) = 1$, B原子が占める場合は $n(\mathbf{R}) = 0$ とする. ここで, サイト占有変数 (site-occupation variable) を

$$s(\mathbf{R}) = 2[n(\mathbf{R}) - \bar{n}], \quad (6.15)$$

と定義する. ここで, \bar{n} は平均濃度であり, 等比組成の場合 $\bar{n} = 0.5$ である. このとき, 距離 r における対相

関関数 (pair-correlation function) $g(\mathbf{r})$ は、以下のようにかくことができる:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \langle s(\mathbf{R}) \cdot s(\mathbf{R} + \mathbf{r}) \rangle. \quad (6.16)$$

32^3 個のfcc単位胞によるモデル結晶を用いて、 $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って $r = 16a$ までの相関関数 $g(\mathbf{r})$ を計算した結果を、Fig. 6.5 に示す。なお、 a は格子定数である。 $g(\mathbf{r})$ は $\exp(-r/\xi)$ の関数形を有しており、 ξ が相関距離である。 $\alpha = 0$ および $\alpha = -0.2$ の場合は、相関距離は $\xi \approx 1.5a$ 程度で両者にほとんど違いはみられないが、 $\alpha = -1$ の場合は非常に大きな相関距離 $\xi \approx 3a$ をもつことがわかる。CVM四面体近似では、距離として $0.5a$ までの原子間相関を考慮しているが、実際は $\alpha = 0$ の場合においても、より大きなクラスターを必要とすることがわかる。

CVMで扱う小さいサイズのクラスター (Double Tetrahedron Octahedron, DTO近似で格子定数程度の距離) では、 $|\alpha|$ が大きい場合の相関距離を十分に満足することができない。よってCVMでは、 $|\alpha|$ が大きくなるにしたがって相転移温度近傍の不規則相の自由エネルギー計算の精度が悪くなり、相転移温度の計算精度も悪くなる。

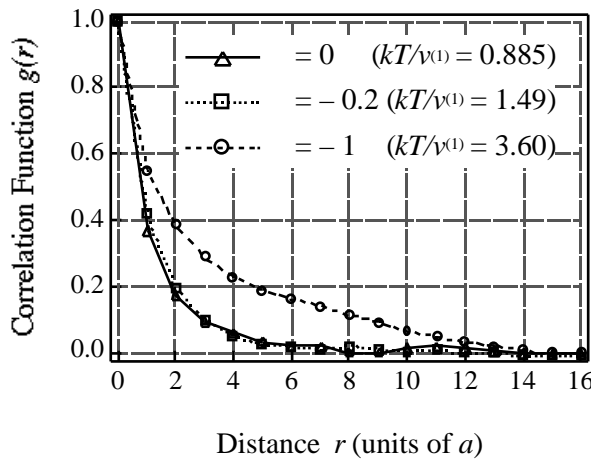


Fig. 6.5 The pair-correlation function (length) just above the transition temperature for $\alpha = 0$, -0.2 and -1 .

6-4 スピノーダル規則化温度の推定

モンテカルロ・シミュレーションからスピノーダル規則化温度を決定する方法は確立されていない。しかし、速度論の観点からその温度を推定することは可能である。§ 1-4 (5)でも述べたように、スピノーダル規則化では、空間的に均一に規則相が生成するので、核生成型の規則化との大きな違いは、不規則相が変態の途中過程において残存しないことである。この相違点は、変態過程の部分系の内部エネルギーの偏差 (平均値からのずれ) に現れるはずである。例えば、ある部分で規則相領域が空間的に不均一に生成している場合、その領域では内部エネルギーは低く、周囲の部分では高くなっており、それ

らは内部エネルギーの平均値から大きくずれると考えられる。

系全体を部分系に分割してその偏差を議論する。スピノーダル規則化における生成領域は、たかだか原子1個であるので、分割領域は原子1個程度のサイズにすることが望ましい。しかし、本研究では、計算機の都合上、 20^3 個のfcc単位胞によってつくられた系を、 $M = 4^3$ 個の部分系(部分系の原子数は500個)に分割してシミュレーションを行った。

第1近接相互作用モデルにおける、ランダム不規則相状態からのシミュレーション結果を示す。 $kT / v^{(1)} = 0.830$ および 0.709 の場合の、モンテカルロ・ステップ (MCS) の変化にともなう、部分系 i における原子1個当りの内部エネルギー平均値 ε_i (黒点)、系全体の内部エネルギーから計算した原子1個当りの内部エネルギーの平均値 $\langle \varepsilon \rangle$ (白線) および偏差 $\Delta \varepsilon$ (白抜きの円) の変化を Fig. 6.6(a) および (b) に示す。ここで偏差 $\Delta \varepsilon$ は、次式で与えている：

$$\Delta \varepsilon = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_i \left(\frac{\varepsilon_i - \langle \varepsilon \rangle}{kT} \right)^2} . \quad (6.17)$$

$kT / v^{(1)} = 0.830$ の場合は、規則化が進行するにしたがって、内部エネルギー偏差が非常に大きくなり、規則化が完了すると一定の小さい内部エネルギー偏差の状態に落ち着くことがわかる。これは、明らかに核生成・成長型の変態過程を経由した場合の内部エネルギー偏差を示している。逆に、 $kT / v^{(1)} = 0.709$ の場合は、内部エネルギー偏差 $\Delta \varepsilon$ は MCS の変化によらず常にほぼ一定値をとっており、 M 個の部分系が均一に規則化していることがわかる。このように、原子1個当りの内部エネルギー偏差 $\Delta \varepsilon$ に極大値をもたなくなる温度がスピノーダル規則化温度と推定される。

様々な温度で計算された原子1個当りの内部エネルギー偏差 $\Delta \varepsilon$ を Fig. 6.7 に示す。 $kT / v^{(1)} = 0.714$ では、若干なだらかなピークがみられるが、 $kT / v^{(1)} = 0.709$ 付近の温度以下から、内部エネルギー偏差 $\Delta \varepsilon$ は、ほぼ一定値をとっていることがわかる。この計算においては、部分系のサイズが原子1個ではないので、スピノーダル規則化温度 T_0 は実際の温度より若干高く見積られるはずであり、 T_0 の厳密な決定は困難である。このことも考慮に入れて、本研究ではスピノーダル規則化温度 T_0 を

$$kT_0 / v^{(1)} = 0.708(9) . \quad (6.18)$$

と推定した。

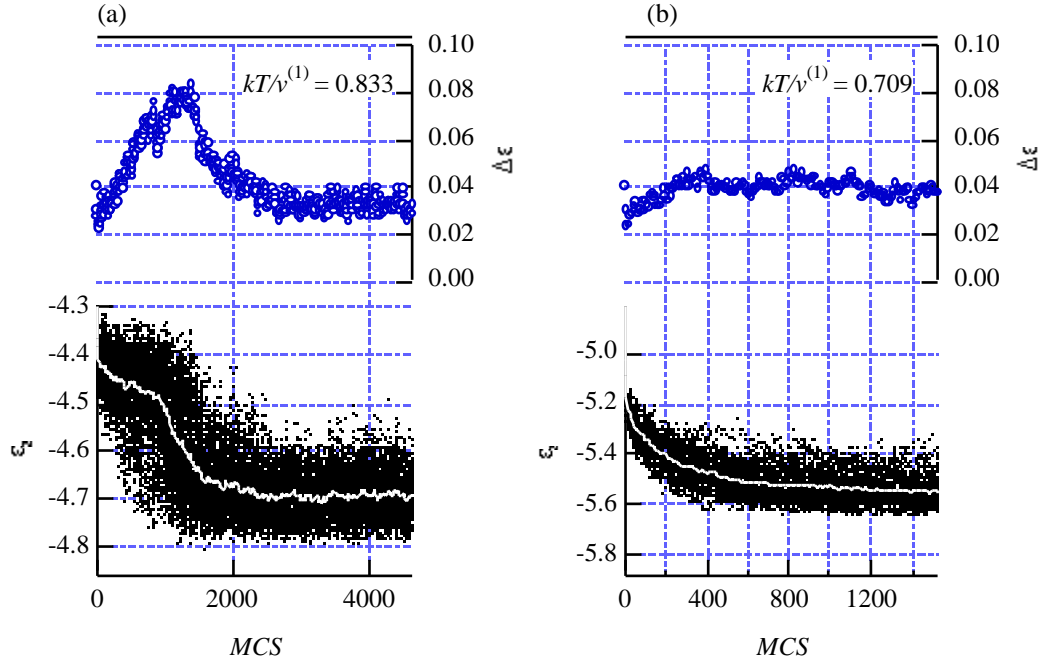


Fig. 6.6 The average internal energy of the whole system and of the local systems (below graph) per atom, and the deviation of the internal energy per atom at the reduced temperatures (a) 0.833 and (b) 0.709.

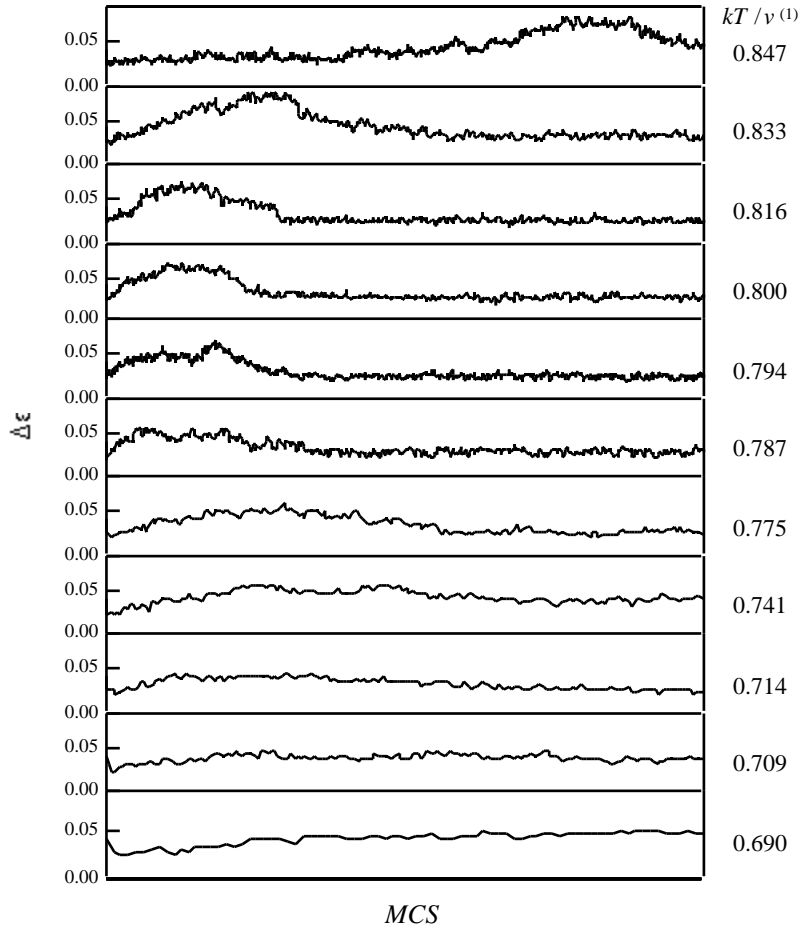


Fig. 6.7 The variation of the internal energy deviation as a function of MCS .

比較のためCVMによる計算値を示すと、 $kT_0^{\text{CVM}} / v^{(1)} = 0.817$ である [毛利哲雄 94]。しかし、CVMとMC法では計算される相転移温度も異なるので、これらの値は一概には比較できず、相転移温度で規格化した値で比較するべきである。CVMによる相転移温度は $kT_t^{\text{CVM}} / v^{(1)} = 0.946$ であるので、スピノーダル規則化温度 T_0 との比は $T_0^{\text{CVM}} / T_t^{\text{CVM}} = 0.863$ であり、MC法の場合は、 $T_0^{\text{MC}} / T_t^{\text{MC}} = 0.804$ となる。MC法による計算値の方が低く推算される。したがって、第1近接相互作用をする結晶モデルの場合、FePd合金のスピノーダル規則化温度は、以下のように推定される：

$$742\text{K (MC)} - 797\text{K (CVM)}.$$

次に、第1および第2近接相互作用をする結晶モデルを考え、 $\alpha = -0.2$ の場合の計算を行った。上述のように内部エネルギー偏差に極大がみられなくなる温度を調べると、Fig. 6.8をみてもわかるように、 $kT_0 / v^{(1)} = 1.25$ 付近であった。そこで、この温度を $\alpha = -0.2$ の場合のスピノーダル規則化温度とした。この場合の、相転移温度は $kT_t / v^{(1)} = 1.47$ であるので、スピノーダル規則化温度 T_0 との比は $T_0 / T_t = 0.850$ となり、 $\alpha = 0$ の場合における比0.804より大きくなっていることがわかる。 $T_0 / T_t = 1$ のときが2次相転移であることをふまえると、 $|\alpha|$ の値の増加に伴い相転移が2次に近づいていくことを示唆している。 $\alpha = -0.2$ の場合のスピノーダル規則化温度は、約785K (MC) と推定される。

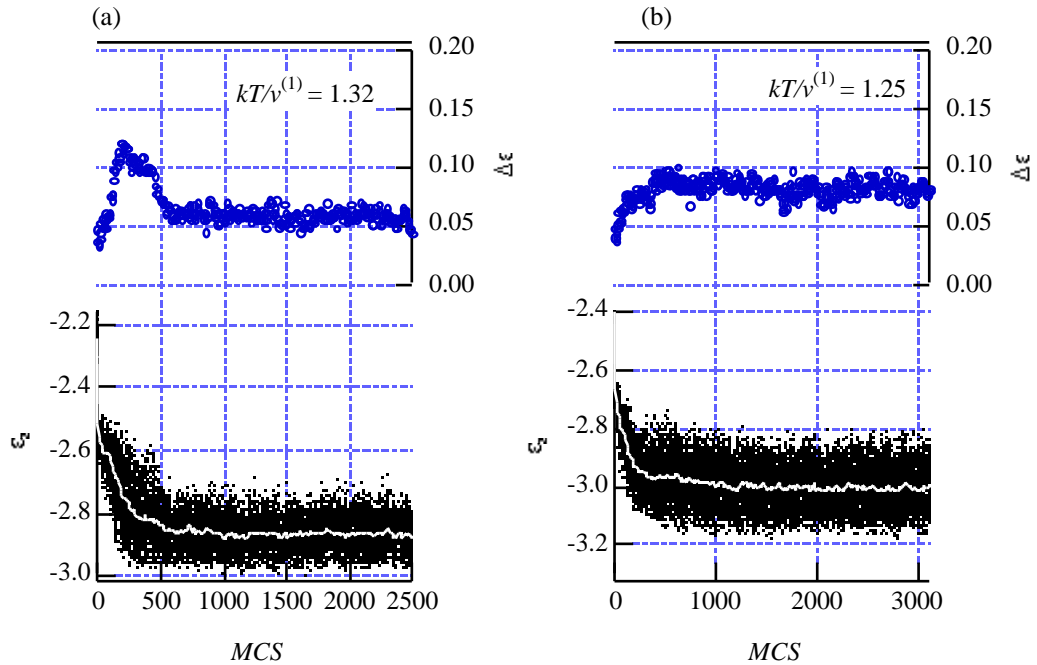


Fig. 6.8 The average internal energy of the whole system and of the local systems (below graph) per atom, and the deviation of the internal energy (upper graph) per atom at reduced temperatures (a) 1.32 and (b) 1.25 for $\alpha = -0.2$.

6-5 応力下での転移温度および配置の自由エネルギー計算

一般に, $L1_0$ 規則相の軸比は $c/a \neq 1$ であり, 正方歪を有している. その[001]方向への一軸応力下では, $L1_0$ 相の熱力学的な相安定性が高く, あるいは低くなることは容易に想像できる. 等比組成FePd合金 ($c/a < 1$) をモデルとして, 圧縮応力下での相転移温度および自由エネルギーを計算した. この計算においては, 次のことを仮定した.

- (i) 正方歪 ε_{ij}^* は, 長範囲規則度 η の2乗に比例する: $\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ij}^0 \eta^2$. ここで, ε_{ij}^0 は完全な規則相状態における正方歪である.
- (ii) 格子体積は変化しない. すなわち, 静水圧には依存しない.
- (iii) 原子間相互作用エネルギーは変化しない.

この場合, 式(6.9)の X_i および Y_i は, それぞれ σ_{kl}^A および $V\varepsilon_{kl}^*$ に置き換えることができ, この系のハミルトニアンは, 式(6.13)の内部エネルギー E を用いて,

$$\mathcal{H} = E - \sum_{k,l} \sigma_{kl}^A [V\varepsilon_{kl}^*(\eta)], \quad (6.19)$$

と記述される. ここで, V は系の体積 ($dV = 0$) であり, σ_{kl}^A は外部応力場であり, 以下 $\sum_{k,l} \sigma_{kl}^A (V\varepsilon_{kl}^*)$ を $\tilde{\sigma}V\tilde{\varepsilon}$ と簡略表現する.

用いたシミュレーション条件は, FePd合金の物性値にもとづき, 次の通りである. 格子定数は 3.81\AA であり, $\tilde{\sigma} = 0$ の場合で相転移温度は 923K , 正方歪定数 ε_{ij}^0 の成分は, $\varepsilon_{11}^0 = \varepsilon_{22}^0 = 0.01$, $\varepsilon_{33}^0 = -0.02$ および $i \neq j$ の場合は $\varepsilon_{ij}^0 = 0$ である. 第1近接相互作用モデルを用いたので, 第1近接の有効相互作用エネルギーは $v^{(1)} = 923k / 0.882$ である. 以上の条件および遷移確率 $\min[\exp(-\Delta\mathcal{H} / kT), 1]$ の下で, カノニカル・シミュレーションを行った.

様々な大きさの一軸圧縮応力 ($\sigma_{33} < 0$) を $L1_0$ 規則相の c 軸方向に負荷してシミュレーションを行った. Fig. 6.9に相転移温度の圧縮応力依存性を示す. 相転移温度は応力の増加とともに上昇することがわかる. これは, $L1_0$ 相の相安定性が応力によって高められることを示している. また, Clausius-Clapeyron型の式 (導出は補遺を参照),

$$\Delta T = \frac{T_i(\tilde{\sigma})V\tilde{\varepsilon}(\tilde{\sigma})}{\Delta E(\tilde{\sigma})} \tilde{\sigma}, \quad (6.20)$$

に従うとし, $Nv^{(1)} = RT_i(\tilde{\sigma}) / 0.882$, $\Delta E(\tilde{\sigma}) = 0.201Nv^{(1)}$, $\eta_i = 0.851$ (これらは応力がない状態でのシミュレーションから求められた値である) を用いて相転移温度の応力依存性を計算すると, 転移温度上昇

ΔT は応力 σ [MPa] (正確には σ_{33} 成分) の関数として, $\Delta T = 0.0636\sigma$ と求められる. これも併せて Fig. 6.9 に示してある. 式(6.19)のハミルトニアンに従ったシミュレーション結果とよく一致しており, これらの結果は妥当であると思われる.

この結果からわかるように, 実験で負荷している応力の大きさ (100MPa以下) では, 顕著な相転移温度の変化はみられない. また, 40MPaの応力負荷においては, 転移温度はほとんど変化しないという第4章における実験結果もよく説明できる.

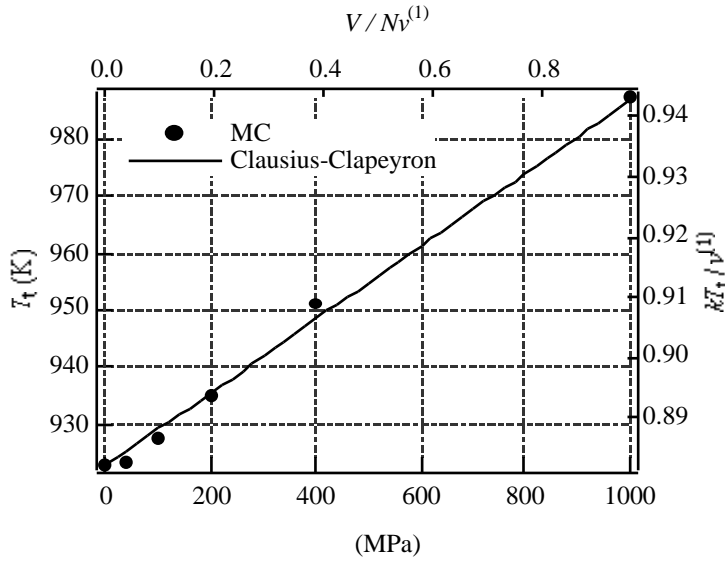


Fig. 6.9 Compressive-stress dependence of the transition temperature. The right- and the top-axis indicate the normalized transition temperature and stress corresponding to the left- and bottom-axis, respectively. The transition temperature under zero-stress and the lattice parameter are chosen to be 923K and 3.81Å, respectively.

ここで, $\sigma_{33} = -200$ [MPa] の場合を例にとって, Helmholtz自由エネルギー $F(T, \epsilon)$ および Gibbs自由エネルギー $F_{\text{total}}(T, \sigma)$ の計算を行なった. Fig. 6.9からもわかるように, この応力値における相転移温度は, 935K ($kT / v_t^{(1)} = 0.894$) であった. 以下, $\tilde{\sigma}$ や $\tilde{\epsilon}$ はテンソル量であるが, $\tilde{\sigma}$ が一軸応力であるので, 記号表現を σ および ϵ と簡略する.

式(6.10)にもとづいて熱力学的積分を実行し, 応力下での配置のエントロピー $S(E, \epsilon)$ を求め, 自由エネルギーを計算した. 長範囲規則度 η , $F(T, \tilde{\epsilon})$ および $F_{\text{total}}(T, \sigma_{33})$ の温度変化を Fig. 6.10 に示す. 比較のため, 無応力の場合 (Zero-stress) についても示してある. 200MPaの応力下では, 長範囲規則度が上昇していることがわかる. これは, 圧縮応力下では正方性を増した方が安定だからである. 応力が無い状態では, そのような状態は熱平衡にないので, Helmholtz自由エネルギー (実線) は, $V \int \sigma d\epsilon$ の分だけ, 無応力の場合の自由エネルギー (破線) より増加している. しかし, 応力と正方歪の力学的相互作用エネルギーの効果 $-\sigma V\epsilon$ により Gibbs自由エネルギー (太線) は低下しており, 相転移温度は高温側へシフトする. なお, $\alpha = 0$ の場合は強い1次相転移であるので, 不規則相の場合は, 応力負荷による自由エネルギー変

化は無視できるほど小さい。

自由エネルギーは式(6.8)にもとづいても計算することはできるが、熱力学的積分、式(6.10)を通したこの方法では、外場がない状態での自由エネルギーの温度依存性をあらかじめ計算しておく必要はなく、外場下での自由エネルギーを直接計算できる点で便利である。また、以上の計算方法は、磁場下におけるスピン配置のエントロピーなどにも適用でき汎用性は高い。

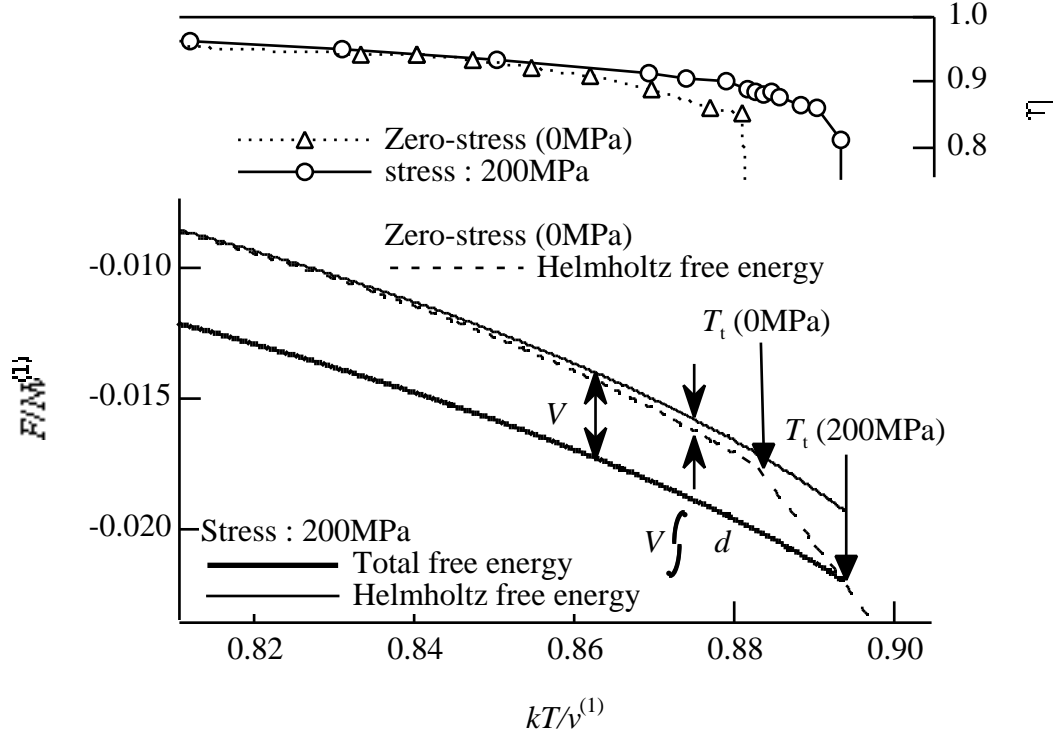


Fig. 6.10 The long-range order parameter, the total free energy and the Helmholtz free-energy under the uniaxial compressive stress of 200MPa. The Helmholtz free-energy under zero-stress is displayed for comparison.

6-6 結論

モンテカルロ・シミュレーションと熱力学的積分 (TIMC法) を用いた原子配置に関するエントロピーの計算法を示すと共に、第7章の核生成比率の計算に必要な自由エネルギーの計算を行った。また、外場下に系が存在する場合の自由エネルギー計算法をTIMC法の範疇で拡張し、一軸圧縮応力下にある $L1_0$ 規則相の自由エネルギーおよび相転移温度の計算を行った。100MPa以下の小さな応力では $L1_0$ 規則相の相転移温度はあまり変化しないことが示され、この結果は第4章における実験結果とよく対応する。また、モンテカルロ・キネティクスを利用して、スピノーダル規則化温度 T_0 の推定を行った。 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ の範囲で考慮すると、 T_0 は742-785Kと推定された。

補遺 相転移温度の応力に関するClausius-Clapeyronの式の導出

相転移温度の応力依存性に関するClausius-Clapeyronの式を導出する。規則相および不規則相のGibbsの自由エネルギーを、それぞれについて表記すると、

$$G_o(T, \tilde{\sigma}) = E_o - TS_o - V\tilde{\sigma}\tilde{\epsilon}_o \quad (\text{規則相}) \quad (6A.1)$$

$$G_d(T, \tilde{\sigma}) = E_d - TS_d - V\tilde{\sigma}\tilde{\epsilon}_d \quad (\text{不規則相}) \quad (6A.2)$$

となる。不規則相の歪量 $\tilde{\epsilon}_d(\tilde{\sigma})$ については、たとえ不規則相でも、応力を負荷すれば、少なからず正方歪が出現することになる。このことは、若干の規則度の上昇があることを意味する。しかし、一般にこの歪 $\tilde{\epsilon}_d(\tilde{\sigma})$ は、小さい応力では無視できるほど小さいので、ここでは、 $\tilde{\epsilon}_d(\tilde{\sigma}) = \tilde{\epsilon}_o$ と仮定する。つまり、不規則相の自由エネルギーは、

$$G_d = E_d - TS_d \quad (\text{不規則相}), \quad (6A.3)$$

と近似できる。ここで、 $\tilde{\epsilon}_o = \tilde{\epsilon}$ と表記する。各々の自由エネルギーの全微分形は、

$$dG_o = -S_o dT - V\tilde{\epsilon} d\tilde{\sigma} \quad (6A.4)$$

$$dG_d = -S_d dT \quad (6A.5)$$

で表わされるので、相転移温度 $T_t(\tilde{\sigma})$ においては相平衡の条件 $dG_o = dG_d$ から、

$$-S_o dT_t - V\tilde{\epsilon} d\tilde{\sigma} = -S_d dT_t \Leftrightarrow dT_t(\tilde{\sigma}) = \frac{V\tilde{\epsilon}}{S_d - S_o(\tilde{\sigma})} d\tilde{\sigma} \quad (6A.6)$$

を得る。式(6A.6)の両辺を積分すると、

$$T_t(\tilde{\sigma}) = T_t(\tilde{\epsilon}_o) + \int_{\tilde{\epsilon}_o}^{\tilde{\sigma}} \frac{V\tilde{\epsilon}_o}{S_d - S_o(\tilde{\sigma})} d\tilde{\sigma} \quad (6A.7)$$

ここで、応力 $\tilde{\sigma}$ の関数である正方歪 $\tilde{\epsilon}$ および規則相のエントロピー $S_o(\tilde{\sigma})$ を、応力に依存せず一定であると仮定する。無応力の場合の1次相転移に伴うエントロピーの跳びは、 $\Delta S = S_d - S_o(\tilde{\epsilon}_o) = \Delta E(\tilde{\epsilon}_o) / T_t(\tilde{\epsilon}_o)$ で与えられる。これを式(6A.7)に代入し、転移温度の上昇 $\Delta T = T_c(\tilde{\sigma}) - T_c(\tilde{\epsilon}_o)$ は、応力テンソルの関数として、

$$\Delta T = T_t(\tilde{\sigma}) - T_t(\tilde{\epsilon}_o) = \frac{T_t(\tilde{\epsilon}_o) V \tilde{\epsilon}_o}{\Delta E(\tilde{\epsilon}_o)} \tilde{\sigma} \quad (6A.8)$$

と記述される。

応力による転移温度上昇を推算する為には、相転移温度での内部エネルギーの跳び $\Delta E(\tilde{\epsilon}_o)$ およ

び転移温度での正方歪 $\tilde{\epsilon}(\tilde{0})$ を知る必要がある。外場がかかっていない状態でのモンテカルロ・シミュレーションにより、次のような熱力学量が求められている： $Nv^{(1)} = RT_t(\tilde{0}) / 0.882$ ， $\Delta E(\tilde{0}) = 0.201Nv^{(1)}$ ， $\eta_t \doteq 0.851$ ， $T_t(\tilde{0}) = 923$ [K] より，無応力状態における変態潜熱は， $\Delta E(\tilde{0}) = 1749$ [J/mol] と求まる。また，転移温度における規則度 η_t より，正方歪 $\tilde{\epsilon}(\tilde{0})$ は， $\tilde{\epsilon}(\tilde{0}) = -0.02\eta_t^2 = -0.01448$ と求まる。FePd合金の1mol当たりの体積 V は，格子定数を 3.81\AA とすると， 8.324×10^{-6} [m³/mol] となる。これらの値を，式(6A.8)に代入すると，転移温度上昇 ΔT は応力 σ [MPa] (正確には σ_{33}) の関数として $\Delta T = 0.0636\sigma$ と求まる。

第7章 外場下におけるL1₀規則相の核生成速度

7-1 はじめに

核生成・成長過程で進行する規則化過程において外場効果は顕著に見られ、さらに規則化過程の初期段階においてその効果が発現する。この結果は、外場は核形成過程に影響するということを強く示唆するものである。この章では、古典的核生成理論を用いて、優先バリエーションと優先でないバリエーションの核形成速度比が、外場印加によりどの程度変化するかを定量的に調べる。

7-2 外場下における核生成速度比の変化

1つの規則相粒子が、均一なfcc不規則相中のある場所に生成するときに、系が必要とする仕事を W とし、核生成サイト数を N とする。このとき、仕事 W によって形成された粒子が存在する数 $n(W)$ は、

$$n(W) = N \exp \left(- W / kT \right), \quad (7.1)$$

で与えられる。必要仕事 W は粒子の体積を Ω 、表面積を S とすると、

$$\text{応力下} : W = \left(\Delta F_{\text{chem}} + E_s + F_1 \right) \Omega + \gamma S, \quad (7.2a)$$

$$\text{磁場下} : W = \left(\Delta F_{\text{chem}} + E_s + \Delta G \right) \Omega + \gamma S, \quad (7.2b)$$

となる [ランダウ・リフシッツ統計物理学 (岩波書店)]。ここで、 ΔF_{chem} および E_s は、相変態にともなう単位体積あたりの自由エネルギー変化および弾性歪エネルギーであり、 F_1 および ΔG は、それぞれ力学的相互作用エネルギーおよび磁場による自由エネルギー変化である。また、 γ は単位面積あたりの界面エネルギーである。以下、これらの諸量の計算を行う。

7-2 (1) 化学的自由エネルギー変化

定量的な議論には、fcc / L1₀相変態にともなう化学的自由エネルギー変化の値を正確に求めることが必要である。そこで、第6章で述べたモンテカルロ法を併用した熱力学的積分 (TIMC) 法により、化学的自由エネルギー変化を求めた。

相転移温度 T_1 以下のある温度 T における変態前後の自由エネルギー変化は、ある温度 T にまで過冷された不規則相の自由エネルギー式(6.14)と T における規則相の自由エネルギーの差、

$$\Delta F_{\text{chem}}(T) = F_{\text{ord}}(T) - F_{\text{dis}}^*(T) = \left[E_{\text{ord}}(T) - TS_{\text{ord}}(T) \right] - \left[E_{\text{dis}}^* - TS_{\text{dis}}^* \right], \quad (7.3)$$

によって表わされるものとする。ここで、 E_{dis}^* および S_{dis}^* は相転移温度 T_l における内部エネルギーおよび配置のエントロピーである。TIMC法によって計算された、第1近接相互作用エネルギー ($v \equiv v^{(1)}$) モデルにおける自由エネルギー F/Nv および自由エネルギー変化 $\Delta F_{\text{chem}}/Nv$ を、温度 kT/v の関数としてFig. 7.1に示す。第1近接有効相互作用エネルギー v と相転移温度 T_l の間には、 $v = kT_l / 0.882$ の関係があり、等比組成FePd合金の場合、 $T_l = 923\text{K}$ である。

7-2 (2) 弾性歪エネルギー

回転楕円体形状（長径 a_1 , a_1 , 短径 a_3 ）の $L1_0$ 規則相粒子が1つ不規則相中に生成する場合に生じる歪エネルギーを求める。この計算の詳細は、第2章にて既に述べている通りである。FePd合金のfcc / $L1_0$ 規則-不規則相変態は体積変化をほとんど伴わないことから、eigen歪は次式で表わされる：

$$[\varepsilon_{ij}^*] = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}. \quad (7.4)$$

ここで ε_0 は軸比 c/a との間に $\varepsilon_0 = (1 - c/a)/3$ なる関係がある。X線回折による軸比測定から、723Kでは0.965, 873Kでは0.969となり [中本稔 99], これらから ε_0 を算出すると、723Kでは $\varepsilon_0 = 0.012$, 873Kでは $\varepsilon_0 = 0.010$ となる。

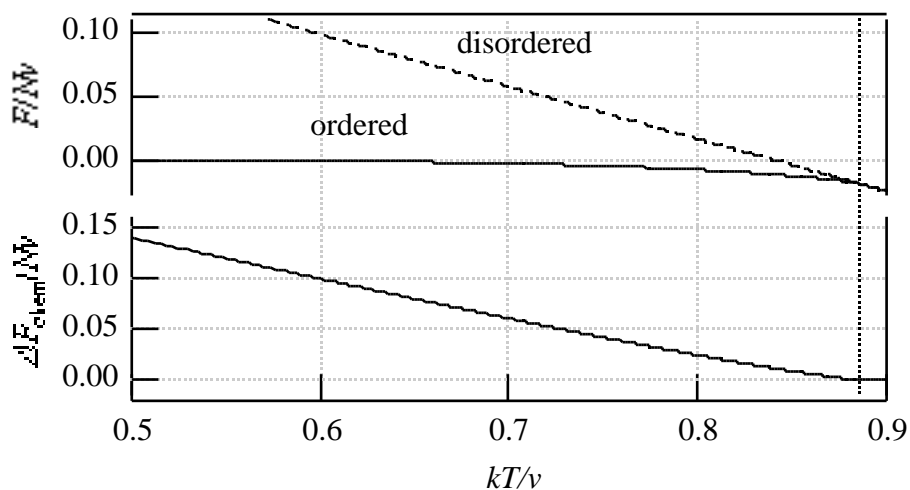


Fig. 7.1 The chemical free energies and the free energy change in the fcc / $L1_0$ transformation as a function of the reduced temperature.

式(2.12)にもとづいて弾性歪エネルギーの計算を行った。計算に用いた弾性率の値は、式(2.2)から求まり、723Kでは $c_{11} = 182$, $c_{12} = 135$ および $c_{44} = 71.5$ GPa, 873Kでは $c_{11} = 171$, $c_{12} = 126$ および $c_{44} = 67.4$ GPaである。第2章の計算結果から、生成する $L1_0$ 規則相粒子の形状およびその方位は、disc形状の扁平楕円体で、そのdisc面法線は[101]方向に向くときが歪エネルギー的に安定であることがわかっている。本計算においても、回転楕円体のアスペクト比を $a_3 / a_1 = 0.3$ とした。

7-2 (3) 核生成速度

核生成速度比の数値計算において、長径 a_1 、短径 a_3 の回転楕円体の核を考える。このとき、その核の体積は $\Omega = v_0 a_1^3$ 、表面積は $S = s_0 a_1^2$ で表わされ、 $a_3 / a_1 = 0.3$ の場合は、 $v_0 = 2\pi / 5$, $s_0 = 2.4\pi$ である。

必要仕事 W^c を与える臨界核サイズ a_1^c は、式(7.2)の a_1 に関する微分から求まり、それぞれ、

$$W^c = \frac{4s_0^3}{27v_0^2} \frac{\gamma^3}{(\Delta F_{\text{chem}} + E_s + F_1)^2}, \quad a_1^c = -\frac{2s_0\gamma}{3v_0(\Delta F_{\text{chem}} + E_s + F_1)}, \quad (7.5)$$

で表わされる。核生成速度 R は、臨界核生成サイズをもつ核の数 $n(W^c)$ に比例する：

$$R \propto \exp\left(-\frac{W^c}{kT}\right). \quad (7.6)$$

7-2 (4) 界面エネルギー

界面エネルギーは、正確に評価するのは困難である。規則化初期段階における規則相粒子のサイズ (1-3nm) [Cheong and Laughlin 93] および式(7.5)から、およそ $10\text{--}30 \text{ mJm}^{-2}$ と逆算した。また、界面エネルギーは規則化エネルギー v を用いると、およそ $\gamma \approx v / a^2$ ($\approx 100 \text{ mJm}^{-2}$) のオーダー (a は格子定数) となる。よって、核生成速度比は、界面エネルギーが $10\text{--}100 \text{ mJm}^{-2}$ の範囲で考える。

7-2 (5) 核生成速度比に及ぼす外場効果

(i) 応力効果

外部応力下では、単位体積あたりの力学的相互作用エネルギー F_1 は、式(2.18)で表わされる。実験で負荷した応力 $\sigma_{33}^A = -40$ および -80 MPa の場合について F_1 を計算した。優先バリエント (c軸 // z軸) の規則相粒子と優先でないバリエント (c軸 \perp z軸) の粒子の核生成速度比 $R_{c//z} / R_{c\perp z}$ の計算を、Table 7-I

に示した熱力学的諸量を用いて行った。

Fig. 7.2は、723Kおよび873Kの両温度における核生成速度比 $R_{c//z} / R_{c\perp z}$ を、界面エネルギー γ の関数として示したものである。相転移温度に近い高温ほど応力配向しやすい傾向を、核生成速度比の計算から説明できる。873Kでは、優先バリエントの核生成速度が、他のバリエントの核生成速度に比較して圧倒的に高くなることがわかる。 $R_{c//z} / R_{c\perp z}$ はどちらの応力値においても、 10^4 倍をはるかに越えており、応力をかけたときに生成する規則核は、弾性相互作用の影響がないであろう規則化の初期段階においては、応力方向に平行なc軸をもつバリエントであると考えられる。723Kの場合においても、界面エネルギーが $10\text{--}100 \text{ mJm}^{-2}$ の範囲においては、核生成速度比は高い値である。

Table 7-I Thermodynamic and mechanical quantities for 723K and 873K.

T / K	$F_{\text{chem}} / \text{MJ/m}^3$	$E_s / \text{MJ/m}^3$	A_{33} / MPa	$F_{\text{I},c//z} / \text{MJ/m}^3$	$F_{\text{I},c\perp z} / \text{MJ/m}^3$
723	− 66.5	11.7	− 40	− 0.96	0.48
			− 80	− 1.92	0.96
873	− 13.9	7.77	− 40	− 0.80	0.40
			− 80	− 1.60	0.80

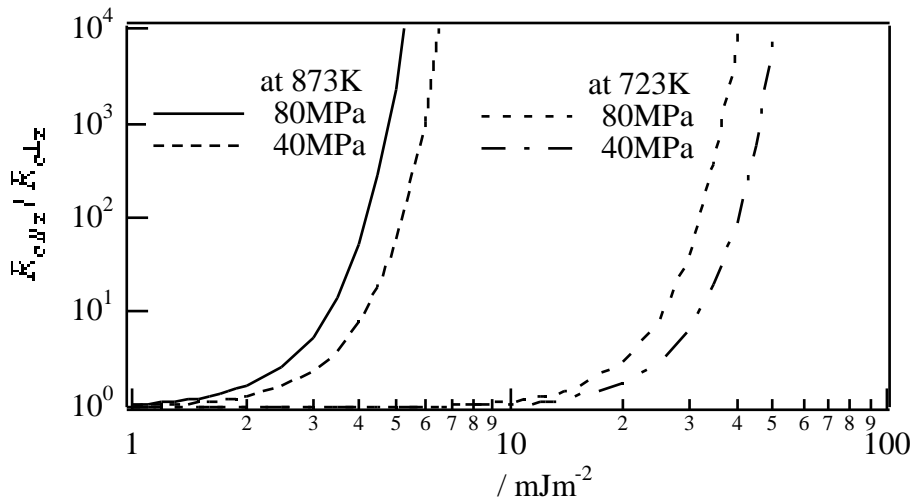


Fig. 7.2 Ratios of nucleation rates of the favorable variant to the unfavorable variant under compressive stresses.

(ii) 磁場効果

外部応力の場合と同様に、この場合についても核生成速度比の計算を行う。第5章で計算した外場下での磁気エネルギー変化 ΔG ，および相変態に伴う化学的自由エネルギー変化や弾性歪エネルギーを計算した結果をTable 7-IIに示す。

磁場下で規則化実験を行った2つの温度（673K, 793K）における核生成速度比の計算を行った結果をFig. 7.3に示す。明らかに、673Kでの核生成速度比は、793Kの場合に比べ、顕著に大きくなるのがわかる。それは、673KではFePd合金は強磁性であり、磁化および結晶磁気異方性定数が大きいからである。673Kの場合には、磁場強度によらず結晶磁気異方性定数はほぼ一定であるので、核生成速度比の変化はほとんどないのに対し、793Kの場合では磁場強度の違いにより核生成速度比に顕著な差が見られる。実験では793K近傍での規則化で顕著な磁場効果が現れたので、この温度依存性は実験とは逆の傾向を示している。

Table 7-II Thermodynamic and mechanical quantities for 673K and 793K.

T / K	$F_{\text{chem}} / \text{MJ/m}^3$	$E_s / \text{MJ/m}^3$	H / T	$G_{c/z} / \text{MJ/m}^3$	$G_{c_z} / \text{MJ/m}^3$
673	- 85.9	9.58	4	- 1.86	- 1.43
			10	- 4.01	- 3.52
793	- 40.6	11.9	4	- 0.228	- 0.223
			10	- 1.15	- 1.12

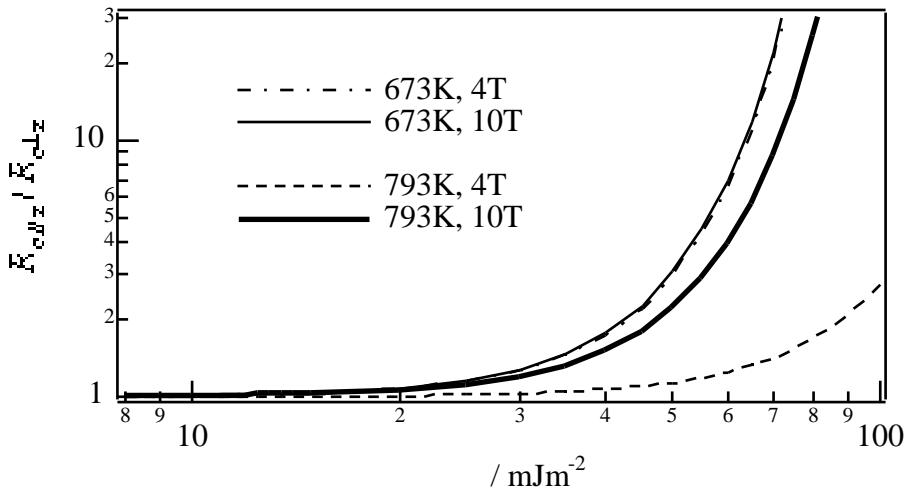


Fig. 7.3 Ratios of nucleation rates of the favorable variant to the unfavorable variant under the magnetic fields.

7-3 予想される単一バリエント構造の形成メカニズム

核生成速度比の計算からも示されるように、応力負荷あるいは磁場印加のもとでは、応力・磁場方向に平行なc軸を持つバリエントが優先的に生成すると考えられる。しかし、これだけではFig. 3.18で示される次の2つの実験結果を理解することはできない。

(i) 前半30分の時効段階でみられるバリエントの生成量比: $V_{c//x} : V_{c//y} : V_{c//z} \approx 1 : 1 : 2$.

ここで, $V_{c//x}$, $V_{c//y}$, $V_{c//z}$ は, 各々 x, y, z 軸に平行な c 軸を持つバリエントの生成割合である.

(ii) 前半で応力を負荷した場合, 後半で応力を除荷した場合においても単一バリエント構造が形成される.

これらの結果を, 第2章で考察した弾性相互作用の効果にもとづいて考察する.

(i)については次のように考えることができる. FePd合金の核生成・成長過程を経る規則化では, 立方晶マトリクス中に正方晶の新相が生成するので, 弾性相互作用により, 必ず双晶関係の異種バリエントがペアで生成する. つまり, 不規則相中にあるバリエントの規則相粒子が1つ生成すれば, そのごく近傍では弾性相互作用の効果により, 双晶関係のc軸をもつバリエントの粒子が生成しやすい. 従って Fig. 7.3に示すように, 応力効果により応力方向に平行なc軸を持つバリエントつまりz軸に平行なc軸を持つバリエントが最初に核生成すると, 次にx軸またはy軸に平行なc軸を持つバリエントが生成することが予想される. この結果, バリエントの体積比率は $V_{c//x} : V_{c//y} : V_{c//z} \approx 1 : 1 : 2$ となる. 本研究で前半30分時効した段階でみられる体積比率はこの考え方でよく説明できる.

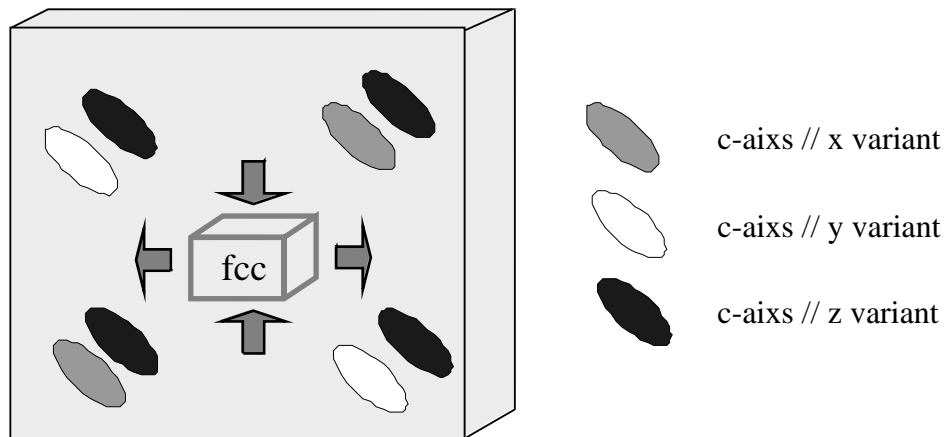


Fig. 7.3 Schematic figure indicating the strained fcc disordered lattice in the z-dominated structure.

(ii)で示される結果をよく理解するための単一バリエント構造の形成メカニズムを次のように予想する. まず, Fig. 7.3に示されるように, 応力方向に配向したバリエントの規則相が, 試料内部を大きな体積比率で占める場合を考える. このような状況で試料内部に存在する平均的な応力場は, 次のように近似計算ができる. 応力方向に配向しないバリエントと応力方向に配向するバリエントの体積比率は $1 : 1 : 2$ になるとする. つまり, 規則化過程の途中段階での各々のバリエントの生成量を

$$V_{c//x} = Vf, V_{c//y} = Vf, V_{c//z} = 2Vf, \quad (7.7)$$

とする。ここで、 V は試料全体の体積である。この場合、 z バリエントが優勢的になった系全体の平均的な巨視的全歪は、

$$\langle \gamma_{ij} \rangle = f \left[\varepsilon(x)_{kl}^* + \varepsilon(y)_{kl}^* + 2\varepsilon(z)_{kl}^* \right] = f \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & -2\varepsilon \end{pmatrix} = f \varepsilon(z)_{kl}^*, \quad (7.8)$$

で与えられる [マイクロメカニクス (培風館)]. ここで、 $\varepsilon(x)_{kl}^*$, $\varepsilon(y)_{kl}^*$ および $\varepsilon(z)_{kl}^*$ は、それぞれ x , y および z バリエントの eigen 歪である。1 次相変態の途中過程であり、試料中に fcc 不規則相が残存している。その fcc 不規則相マトリクスは式(7.8)で示される歪を有することになる。これより、マトリクス中には、

$$\langle \sigma_{ij}^M \rangle \approx f C_{ijkl} \varepsilon(z)_{kl}^*, \quad (7.9)$$

なる平均的な応力場 $\langle \sigma_{ij}^M \rangle$ が形成される。この平均応力成分は、

$$\sigma_{11}^M \approx f \varepsilon (C_{1111} + C_{1122} - 2C_{1133}) = f \varepsilon (c_{11} - c_{12}), \quad (7.10)$$

$$\sigma_{22}^M \approx f \varepsilon (C_{2211} + C_{2222} - 2C_{2233}) = f \varepsilon (c_{11} - c_{12}), \quad (7.11)$$

$$\sigma_{33}^M \approx f \varepsilon (C_{3311} + C_{3322} - 2C_{3333}) = -2f \varepsilon (c_{11} - c_{12}), \quad (7.12)$$

と表わされる。 $f = 0.1$ (40% の規則相生成量), 正方歪定数を $\varepsilon = 0.01$ とし FePd の不規則相の弾性率から得られる $c_{11} - c_{12} \approx 50$ [GPa] を代入し、マトリクスの平均応力場 $\langle \sigma_{ij}^M \rangle$ を計算すると以下ようになる:

$$\langle \sigma_{ij}^M \rangle \approx \begin{pmatrix} 50 & 0 & 0 \\ 0 & 50 & 0 \\ 0 & 0 & -100 \end{pmatrix} [\text{MPa}]. \quad (7.13)$$

この応力場は、外部応力場と同様に考えることができる。この応力場の下で新相が形成される場合の力学的相互作用エネルギーを計算すると、

$$E_1 = - \langle \sigma_{ij}^M \rangle \varepsilon_{ij}^* = \begin{cases} +1.5 [\text{MJ/m}^3] & (c // x, c // y), \\ -3.0 [\text{MJ/m}^3] & (c // z), \end{cases} \quad (7.14)$$

となる。したがって、未変態の不規則相は外場方向に c 軸をもつバリエントに変態する方がエネルギー的に有利になる。つまり体積比率 1 : 1 : 2 の関係を保ちながら、時効に伴い規則相の生成量が増加すると、その体積比率がアンバランスなために母相に平均的な内部応力場 (系全体の巨視的全歪) が形成され

る。この応力場は、応力方向に平行なc軸を持つバリエーションの生成を促す。また、応力方向に配向するバリエーションの体積比率が増えるとその傾向はより一層顕著になる。この考え方により、前半30分に圧縮応力を負荷して時効した段階で応力方向に平行なc軸を持つバリエーションの体積比率が増えるとその後半30分の時効で圧縮応力を負荷しなくても応力方向に全て配向するという実験結果がよく説明することができる。

以上が、古典的核生成理論および静的な弾性論から予想される単一バリエーション構造形成メカニズムである。このメカニズムの妥当性は、次の第8章の相変態ダイナミクスのシミュレーションによって検証する。

7-4 結論

核生成速度比の計算から示されるように、相平衡を顕著に変化させる程度の外場ではなくても、核生成確率においては顕著に変化を与える。応力の場合においては、配向度の温度依存性は理解できるが、723Kでの核生成速度比も大きく、なぜ実験では配向組織が形成されないのかが問題である。また、磁場の場合、673Kの場合の方が793Kの場合より核生成速度比は大きい値となるが、実験結果は793K近傍の熱処理で単一バリエーション構造が形成された。これらの結果から、単純に核生成比の問題ではないことが示唆される。第3章での723KでのX線の{200}ピークプロファイルの測定および第6章でのモンテカルロ法による計算から示されるように、スピノーダル規則化温度は740-790Kであるので、673Kや723Kにおける規則化はスピノーダル規則化型である。すなわち、以上の核生成速度の計算は、673Kや723Kにおいても仮想的に核生成・成長過程を経るとした場合の結果であることに注意すべきである。

相変態の進行モードを考慮し、応力・磁場下での実験結果および核生成速度比の計算を総合的に見た場合、外場効果の顕著な発現のためには次の2点が重要である。

- (i) 相変態モードが核生成・成長型である。
- (ii) 外場は核生成速度比に顕著な違いを与える。

さらに、第2章の弾性論によって得られた結果を含めて、単一バリエーション構造の形成メカニズムを考察した。単一バリエーション構造の形成は、内部応力場により配向バリエーションの生成がより促進されるといふ、ある種の協力現象に起因すると考えた。

第8章 正方歪を伴うfcc / L1₀相変態のTDGL方程式による

組織形成シミュレーション

8-1 はじめに

外部応力および外部磁場の印加により、単一バリエーション構造が形成することが実験的に明らかとなった。これまでの、実験および理論計算の結果をまとめると、以下ようになる。

- (i) 双晶関係の異種バリエーション間の弾性相互作用の効果は大きく、単一バリエーション構造を形成させるためには、およそ800MPa以上の応力負荷が必要である。しかし、実験ではそれよりはるかに小さい(10-100MPa程度の)応力負荷で顕著な効果がみられる。(第2, 3章)
- (ii) 相転移温度の測定およびモンテカルロ・シミュレーションによれば、10-100MPa程度の応力負荷では、相平衡は顕著には変化しない。しかし、応力下で単一バリエーション構造を形成する場合には、規則化速度は非常に速い。(第4, 6章)
- (iii) 核生成型の規則化過程を経る場合に外場効果は顕著である。これは、外場下では優先バリエーションと他のバリエーションの核生成速度が大きく変化することによる。しかしスピノーダル規則化型の規則化においては顕著な効果はみられない。(第3, 5, 7章)
- (iv) 規則化の初期段階で応力を負荷した場合、その後に応力を除荷しても、単一バリエーション構造は形成される。(第3章)

以上の事項は、外場効果を議論するには相平衡の議論ではなく速度論的考察が必要であることを示唆している。特に(i)および(iv)の結果は、「単一バリエーション構造形成は、応力負荷あるいは磁場印加のみが原因ではない」ことを示している。つまり、外場下における単一バリエーション構造の形成メカニズムを理解するためには、相変態の途中過程で形成されると考えられる「内部応力場」を議論する必要がある。

本章では、速度論的アプローチの一つの方法であるTime-Dependent Ginzburg-Landau (TDGL) 法を用いて、2次元の組織形成シミュレーションを行う。これまでに行われたシミュレーションにおいては、規格化された物理パラメータを用いてツイードパターン形成あるいは双晶形成に至る経時変化は再現されている [Cheng et al. 92, Yamazaki 98]。ここでは、実験で負荷した応力レベルを考慮するため、FePd-合金の物性値およびその合金に適した自由エネルギーを用いてシミュレーションを行う。本章の目的は、外部応力が負荷された条件での組織形成シミュレーションを行い、第7章で予想した単一バリエーション構造形成メカニズムの妥当性を検証することである。

8-2 Ginzburg-Landau自由エネルギーとTDGL方程式

スピンあるいは原子の配置の自由エネルギーについて説明する。簡単のため、結晶の格子点 i が、2つの状態をとるイジング (Ising) スピン模型を考える。スピン変数が $s_i = \pm 1$ の値をとるとき、体系のハミルトニアンを $H = \sum_{\langle NN \rangle} J s_i s_j$ と記述する。ここで、 $\langle NN \rangle$ はスピン間相互作用を最近接の対について和をとることを意味する。このミクロな状態 $\{s_i\}$ の実現確率はカノニカル分布によって与えられるので、格子点の数を N とすると、自由エネルギー F および状態和 Z は次式で与えられる：

$$F = -kT \ln Z, \quad Z = \sum_{\{s_i\}} \exp \left(-\frac{H\{s_1, \dots, s_N\}}{kT} \right). \quad (8.1)$$

厳密な自由エネルギーは式(8.1)で表わされるが、状態和を計算するという点でこの式の取り扱いには困難である。そこで、原子配列に関する詳細によらずに定性的に自由エネルギーの記述を行うLandau自由エネルギー (Landau展開) およびGinzburg-Landau自由エネルギーを考える。

系は一様であるとして、オーダーパラメータ ϕ を

$$\phi = \frac{1}{V} \sum_i s_i, \quad (8.2)$$

と定義する。ここで、 V は系全体の体積である。高温相の自由エネルギー F_0 を基準として、低温相の自由エネルギー密度を ϕ の巾級数展開、

$$f(\phi) = \frac{1}{V k T} (F - F_0) = \frac{a_1}{2} \phi^2 + \frac{a_2}{4} \phi^4 + \frac{a_3}{6} \phi^6 + \dots, \quad (8.3)$$

によって表す。これをLandau自由エネルギーという。係数 a_1 のみが温度依存し、 $a_1 = \alpha(T - T_c)$ と仮定すると、臨界点近傍の現象をよく表現できる。オーダーパラメータ ϕ が系全体において一様でない場合、つまり、空間局所で ϕ が異なる値を取る場合は、式(8.3)は成立しない。 ϕ の空間不均一を示す1次元の模式図をFig. 8.1に示す。この場合には、新しい変数として粗視化されたオーダーパラメータを、

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \sum_{i \in v} s_i, \quad (8.4)$$

と定義する。ここで、 v は粗視化領域の体積である。Fig. 8.1に示されるように、粗視化オーダーパラメータは、粗視化領域 Δx の範囲では均一であり、各々の領域内における自由エネルギーは、式(8.3)を用いて $f(\phi_1)$ 、 $f(\phi_2)$ 、 $f(\phi_3)$... と記述される。しかし、隣接する領域の粗視化オーダーパラメータが異なる値をとるので、その境界 (界面) で過剰なエネルギーを生じることになる。その過剰エネルギーは、明らかにその界面の勾配に依存すると考えられるので勾配エネルギーとよばれる。さらに、勾配の正負に依存せず過剰項は正でなければならない。x方向にのみ ϕ の不均一があり、y方向およびz方向においては均一であ

とする. yz 平面の面積を S とすると, 勾配エネルギーを含んだ系全体の自由エネルギーは,

$$F\{\phi_i\} = \sum_i \left[f(\phi_i) + \frac{K}{2} \left| \frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{\Delta x} \right|^2 \right] S \Delta x, \quad (8.5)$$

とかけるので, これを3次元に一般化し離散表現を連続表現にすると,

$$F\{\phi(\mathbf{r})\} = \int d\mathbf{r} \left[f(\phi(\mathbf{r})) + \frac{K}{2} |\nabla \phi(\mathbf{r})|^2 \right]. \quad (8.6)$$

と表される. これを, Ginzburg-Landau自由エネルギーという.

次に, 時間に依存するオーダーパラメータ $\phi(\mathbf{r}, t)$ を考える. オーダーパラメータに対する時間発展方程式を, 時間に依存したGinzburg-Landau (Time-Dependent-Ginzburg-Landau, TDGL) 方程式という. この現象論方程式は, Brown運動をするコロイド粒子に対して構築された運動方程式の一般化である. $\phi(\mathbf{r}, t)$ に対する最も簡単な非保存系のTDGL方程式 (Langevin方程式) は, 次式で与えられる:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F\{\phi\}}{\delta \phi} + \theta(\mathbf{r}, t). \quad (8.7)$$

ここで, L は緩和定数 (速度定数, キネティック係数)であり, $\theta(\mathbf{r}, t)$ はランダム力 (揺動力) である.

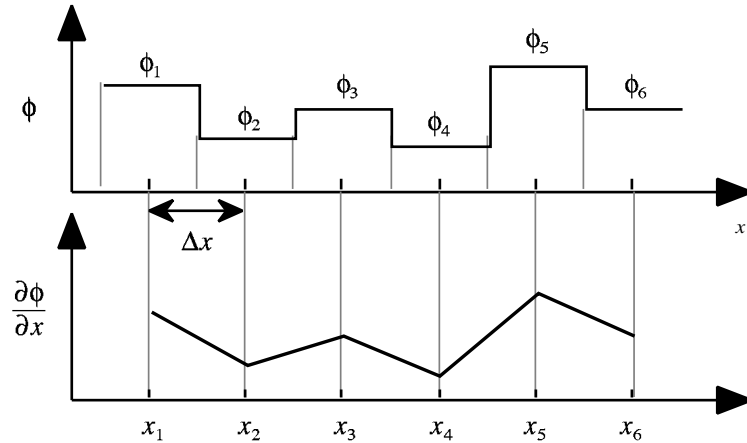


Fig. 8.1 Schematic figure indicating the spatially heterogeneous distribution of the order parameter and the definition of the gradient of the order parameter.

ランダム力 $\theta(\mathbf{r}, t)$ は, 平均が0, つまり $\langle \theta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$, でありGauss的で白色なランダム力 (Gaussian-ランダムノイズ) とみなす. このとき, L と $\theta(\mathbf{r}, t)$ の間には, $\langle \theta(\mathbf{r}_1, t_1) \theta(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle = 2LkT \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ な

る関係があり、緩和定数 L と揺らぎの強さ $\theta(\mathbf{r}, t)$ が結ばれる [統計力学 (岩波書店), 高分子物理・相転移ダイナミクス (岩波書店)]. なお、式(8.7)においてランダム力 $\theta(\mathbf{r}, t)$ を考慮する場合はLangevin方程式と呼ばれ、これを考慮しない場合は、決定論的なTDGL方程式と呼ばれるが、ここではこの区別をしない。

なお、Ginzburg-Landau自由エネルギー汎関数の変分 δF は、

$$\delta F = F(\{\phi + \delta\phi\}) - F(\{\phi\}) = \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - K \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \right) \delta\phi(\mathbf{r}), \quad (8.8)$$

となるので、式(8.7)で示されるTDGL方程式は以下ようになる:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \phi} + \theta(\mathbf{r}, t) = -L \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - K \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \right) + \theta(\mathbf{r}, t). \quad (8.9)$$

8-3 fcc / $L1_0$ 相転移を記述するTDGL方程式

8-3 (1) fcc / $L1_0$ 相転移のLandau型自由エネルギー関数

式(8.6)における自由エネルギー密度関数 $f(\phi)$ の具体的な表式を求める。fcc / $L1_0$ 相転移における自由エネルギーの温度変化は、第6章でモンテカルロ法と熱力学積分 (TIMC method) を用いて計算したので、この自由エネルギーの温度変化と整合するように $f(\phi)$ を決定する。

まず結晶対称性の観点からオーダーパラメータを定義し、粗視化領域におけるLandau型の自由エネルギーの関数形を考える。Fig. 8.2に示すようにfcc格子が2種類のバリエーションの $L1_0$ 格子に変態する場合を考える。このときのeigen歪 (相転移歪) の大きさを $|\phi|$ で表わす。 ϕ の正負の値に対し、

$$0 < \phi \leq 1 \Rightarrow \text{y variant}, \quad (8.10)$$

$$\phi = 0 \Rightarrow \text{disordered phase}, \quad (8.11)$$

$$-1 < \phi \leq 0 \Rightarrow \text{z variant}, \quad (8.12)$$

と定義する。なお、ここでは逆位相境界は考えない。同じ大きさの ϕ をもつ場合は、2つの $L1_0$ 格子の自由エネルギーは等しいので、自由エネルギー関数は ϕ に対して偶関数でなければならない。さらに、この相変態は1次相転移である。したがって、最も簡単な形式として $f(\phi)$ は ϕ の6次式の

$$f(\phi) = \frac{\alpha(T - T_0)}{2} \phi^2 - \frac{b}{4} \phi^4 + \frac{c}{6} \phi^6 \quad (-1 \leq \phi \leq 1), \quad (8.13)$$

で与えられる。ここで、 T_0 はスピノーダル規則化温度 (不規則相の不安定温度) である。

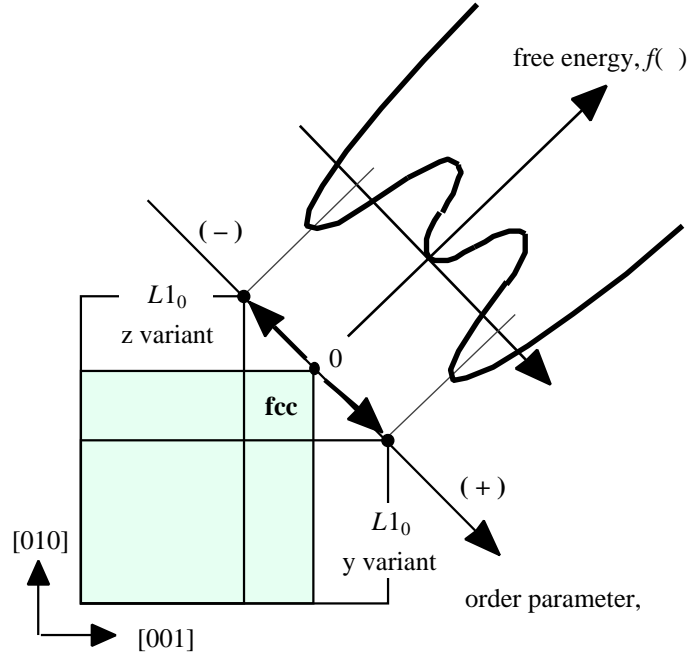


Fig. 8.2 Definition of the order parameter associated with the transformation from fcc into tetragonal $L1_0$ lattice.

次に、式(8.13)の具体的な係数の値を導く。相転移温度 T_t においては不規則相と規則相の自由エネルギーが等しくなるので $f(\phi) = 0$ となり、相転移温度における臨界値 ϕ_t は重解であるので、

$$\phi_t^2 = \frac{3b}{4c}, \quad (8.14)$$

$$T_t = T_0 + \frac{3b^2}{16\alpha c}, \quad (8.15)$$

なる条件が導かれる。また、熱平衡状態ではオーダーパラメータ ϕ_e は $\partial f(\phi) / \partial \phi = 0$ を満たすので、

$$\phi_e^2 = \frac{b + \sqrt{b^2 - 4\alpha(T - T_0)c}}{2c}, \quad (8.16)$$

となる。このとき、熱平衡状態における自由エネルギー f_e は ϕ_e の関数として、

$$f_e = f(\phi_e) = \frac{\alpha(T - T_0)}{3} \phi_e^2 - \frac{b}{12} \phi_e^4, \quad (8.17)$$

と表される。すなわち、(i)臨界値 ϕ_t 、(ii)相転移温度と不安定温度の関係、(iii)自由エネルギーの温度依存性がわかれば、式(8.14)、(8.15)および(8.17)からLandau展開の係数を最適化することができる。第1近接相

相互作用のみを考慮した結晶モデルのfcc / L1₀相転移における相転移温度 T_t および不規則相の不安定温度 T_0 は、モンテカルロ法により、それぞれ $kT_t / v \approx 0.882$, $kT_0 / v \approx 0.708(9)$ と求められているので、式(8.15)を用いると $b^2 = 0.928\alpha c$ が得られる。モンテカルロ法では原子配列の長範囲規則度 η は計算できるが、eigen歪は求まらない。しかし、経験的にeigen歪 (tetragonality) は長範囲規則度 η の2乗に比例することが知られている [Roberts 54]。したがって、オーダーパラメータの臨界値は $\phi_t \approx \eta_t^2 = (0.850)^2$ (η_t に関してはFig. 6.1を参照) となるので、式(8.14)より、 $3b = 2.09c$ が得られる。これらの関係式から、

$$b \approx 1.34\alpha, c \approx 1.91\alpha \quad (8.18)$$

となる。すなわち、自由エネルギー変化は α と温度 T の関数 $f_e = f(T, \alpha)$ として表わされる。Fig. 7.1に示されるように、TIMC法により相変態に伴う自由エネルギー変化の温度依存性 $\Delta F_{\text{chem}} = f^{\text{MC}}(T)$ が得られており、これは式(8.17)で示される f_e に相当する。したがって、これらを比較 (フィッティング) することで最適な α を決定することができる。Fig. 8.3(a)に、 $0.690 < kT / v < 0.882$ の規格化温度の範囲 (網掛の範囲) でフィッティングされたLandau型自由エネルギー関数とモンテカルロ法により求められた自由エネルギーの温度依存性を示す。フィッティングにおける α の最適値は $\alpha = 1.491$ であり、このようにして決定されたLandau型自由エネルギー関数は、外部応力場 σ^A を含めた形式でかくと、

$$\frac{f(\phi)}{NkT} = 0.746\left(\frac{kT}{v} - 0.708\right)\phi^2 - 0.497\phi^4 + 0.475\phi^6 - \sigma_{pq}^A \varepsilon_{pq}^*(\phi), \quad (8.20)$$

となる (Fig. 8.3(b))。ここで、右辺第4項の ε_{pq}^* は、eigen歪テンソルであり ϕ の一次関数である。

8-3 (2) 正方歪場の発展に伴う弾性歪エネルギー関数

相変態において格子体積の変化がない場合、規則相ドメインが有するeigen歪テンソル ε_{pq}^* は、

$$[\varepsilon_{mn}^*(y)] = \varepsilon_0 \phi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \phi T_{mn}^{(y)} \quad (0 < \phi \leq 1), \quad (8.21a)$$

$$[\varepsilon_{mn}^*(z)] = \varepsilon_0 \phi \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \phi T_{mn}^{(z)} \quad (-1 \leq \phi < 0), \quad (8.21b)$$

で表される。なお、() 中のyおよびzはバリエーションの種類を示しており、 ε_0 は正方歪の大きさを表す物質固有の係数である。FePd合金の場合 $\varepsilon_0 \approx 0.010\text{--}0.015$ 程度である。

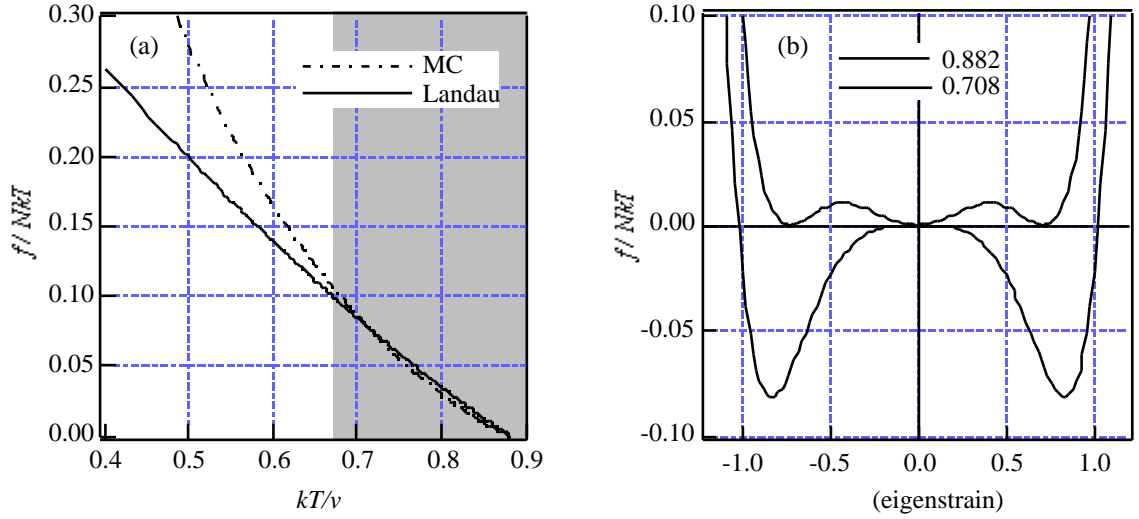


Fig. 8.2 (a) The free energy calculated by the thermodynamic integration with Monte Carlo simulation and the fitted Landau's thermodynamic potential. (b) The fitted Landau's thermodynamic potential as a function of the eigenstrain.

外部応力場と内部応力場は弾性エネルギーに関して相互作用をしないことは、Colonnettiの定理によって示されている（第2章の補遺）。したがって、外力をかけた場合においても、弾性論における平衡方程式(2.8)は無応力の場合と同様である。また、弾性率を母相と新相で等しいと仮定した場合、外部応力による弾性歪エネルギーは両相において等しいので、この歪エネルギーは考慮しないことにする。

§ 2-3でも述べたように、系の内部のある領域 \mathbf{r} のみで正方歪 $\varepsilon_{ik}^*(\mathbf{r})$ が生じたとしても、実際にはそれだけの歪は生じておらず、周囲環境の影響を受けて弾性的に平衡している (Fig. 2.4を参照)。弾性平衡状態における正味の弾性歪は、全歪（拘束歪） $\gamma_{ik}(\mathbf{r})$ を用いて $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r}) = \gamma_{ik}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{ik}^*(\mathbf{r})$ であり、全歪（拘束歪） $\gamma_{ik}(\mathbf{r})$ は以下のように与えられる [Kinoshita and Mura 71, Khachaturyan 83]:

$$\gamma_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{\xi} \left[\frac{1}{2} C_{jlmn} \bar{\xi}_l \left(G_{ij}^{-1} \bar{\xi}_k + G_{kj}^{-1} \bar{\xi}_i \right) \hat{\varepsilon}_{mn}^*(\xi) \right] \exp(i \frac{2\pi}{N} \xi \cdot \mathbf{r}). \quad (8.22)$$

ここで、 $\hat{\varepsilon}_{mn}^*(\xi)$ は正方歪 $\varepsilon_{mn}^*(\mathbf{r}')$ のフーリエ変換

$$\hat{\varepsilon}_{mn}^*(\xi) = \frac{1}{N^d} \sum_{\mathbf{r}'} \varepsilon_{mn}^*(\mathbf{r}') \exp(-i \frac{2\pi}{N} \xi \cdot \mathbf{r}') \quad (d \text{ は次元数}), \quad (8.23)$$

であり、 G_{ij} は弾性論における平衡方程式の解を与えるグリーン関数逆マトリクスである:

$$G_{ij} = C_{ipjq} \bar{\xi}_p \bar{\xi}_q. \quad (8.24)$$

なお、 C_{ipjq} は弾性定数、 $\bar{\xi}_p$ 、 $\bar{\xi}_q$ は波数ベクトル ξ の単位ベクトルの成分である。実際の数値計算のため、

式(8.22)および(8.23)は, 系の分割数 N の離散フーリエ変換の形式にしてある.

系の弾性歪エネルギーは, 全歪 γ_{pq} およびeigen歪 ε_{mn}^* を用いて,

$$F_{\text{el}} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} C_{pqmn} \varepsilon_{pq}(\mathbf{r}) \varepsilon_{mn}(\mathbf{r}) \right] = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} C_{pqmn} \varepsilon_{pq}^*(\mathbf{r}) \varepsilon_{mn}^*(\mathbf{r}) - C_{pqmn} \varepsilon_{pq}^*(\mathbf{r}) \gamma_{mn}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} C_{pqmn} \gamma_{pq}(\mathbf{r}) \gamma_{mn}(\mathbf{r}) \right], \quad (8.25)$$

で与えられる. また $\gamma_{mn}(\mathbf{r}) = \partial_n u_m$ (u_m は内部応力によって生じる変位) を考慮して, Gaussの発散定理を用いると式(8.25)は次式となる [Eshelby 57, マイクロメカニクス(培風館)]:

$$F_{\text{el}} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} C_{pqmn} \left(\varepsilon_{pq}^*(\mathbf{r}) - \gamma_{pq}(\mathbf{r}) \right) \varepsilon_{mn}^*(\mathbf{r}) \right]. \quad (8.26)$$

ここで, 正方歪 $\varepsilon_{pq}^*(\mathbf{r})$ は ϕ の関数であるので, 歪エネルギーも ϕ の関数となることに注意する.

8-3 (3) 弾性歪エネルギー項を含んだTDGL方程式

最終的に得られるTDGL方程式は, 化学的自由エネルギー項, 弾性エネルギー項および勾配 (界面) エネルギー項を考慮して,

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \left[\frac{\partial}{\partial \phi} \left(f_{\text{ch}}(\phi) + f_{\text{el}}(\phi) \right) - K \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \right] + \theta(\mathbf{r}, t), \quad (8.27)$$

で表される. なお, 化学自由エネルギー密度 $f_{\text{ch}}(\phi)$ は式(8.20)で表わされ, 弾性歪エネルギー密度 $f_{\text{el}}(\phi)$ は,

$$f_{\text{el}}(\phi) \equiv \frac{1}{2} C_{pqmn} \varepsilon_{pq}(\phi(\mathbf{r})) \varepsilon_{mn}(\phi(\mathbf{r})), \quad (8.28)$$

で定義している. 式(8.25)の $\varepsilon_{ik}^*(\mathbf{r})$ で偏微分する (微分の詳細は補遺1を参照). $\partial f_{\text{el}} / \partial \phi$ の具体的な表式は, 式(8.21)の T_{mn} テンソルを用いると,

$$\frac{\partial f_{\text{el}}}{\partial \phi} = \frac{\partial f_{\text{el}}}{\partial \varepsilon_{mn}^*} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{mn}^*}{\partial \phi} = -C_{ikmn} \left(\gamma_{ik} - \varepsilon_{ik}^* \right) \frac{\partial \varepsilon_{mn}^*}{\partial \phi} = -\varepsilon_0 \sigma_{mn} T_{mn}^{(\text{y or z})}, \quad (8.29)$$

となる. よって, 式(8.27)の具体的な表式は次のようになる:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \left[a\phi - b\phi^3 + c\phi^5 - \varepsilon_0 \sigma_{pq}^A T_{pq}^{(\text{y or z})} - \varepsilon_0 \sigma_{mn} T_{mn}^{(\text{y or z})} - K \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \right] + \theta(\mathbf{r}, t). \quad (8.30)$$

ただし, $\phi(\mathbf{r}, t) > 0$ の場合は $T_{mn}^{(\text{y})}$, $\phi(\mathbf{r}, t) < 0$ の場合は $T_{mn}^{(\text{z})}$ を用いる.

8-4 TDGL方程式の解法およびシミュレーション条件

微分方程式(8.30)は, Eulerの前進解法, $\partial\phi(\mathbf{r}, t) / \partial t = \{\phi(\mathbf{r}, t + \Delta t) - \phi(\mathbf{r}, t)\} / \Delta t$ により数値的に解く.

従って, $\phi(\mathbf{r}, t + \Delta t)$ は,

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \phi(\mathbf{r}, t) + \Delta t \left\{ -L \left[\frac{\partial}{\partial \phi} (f_{\text{ch}} + f_{\text{el}}) - K \nabla^2 \phi(\mathbf{r}, t) \right] + \theta(\mathbf{r}, t) \right\} \\ &= \phi(\mathbf{r}, t) - \Delta t L \frac{\partial}{\partial \phi} (f_{\text{ch}} + f_{\text{el}}) + \frac{K \Delta t L}{(\Delta x)^2} \left[\sum_{\langle \mathbf{N} \rangle} \frac{2}{3} w_n \phi(\mathbf{r}_n, t) - 4\phi(\mathbf{r}, t) \right] + \int_t^{t+\Delta t} dt' \theta(\mathbf{r}, t'),\end{aligned}\quad (8.31)$$

で表わされる. ここで Δx は分割されたグリッド間の距離であり, $\langle \mathbf{N} \rangle$ は, Fig. 8.4に示されるように, 位置 \mathbf{r} の8箇所の隣接領域についての和を表わし, w_n は加算における隣接領域に対する重みである. $\langle 001 \rangle$ 方向において $w_n = 1.0$ および $\langle 011 \rangle$ 方向においては $w_n = 0.5$ とした. したがって, 式(8.31)の第3項の具体的な計算式は,

$$K \Delta t L \nabla^2 \phi(y, z) = \frac{K \Delta t L}{\Delta x^2} \left\{ \begin{aligned} &\frac{2}{3} \left[\phi(y+1, z) + \phi(y-1, z) + \phi(y, z+1) + \phi(y, z-1) \right] \\ &+ \frac{1}{3} \left[\phi(y+1, z+1) + \phi(y-1, z+1) + \phi(y+1, z-1) + \phi(y-1, z-1) \right] \\ &- 4\phi(y, z) \end{aligned} \right\}, \quad (8.32)$$

である. 拡散型の微分方程式(8.32)が離散的数値解法により発散しないための条件は次式で与えられる:

$$\frac{\Delta t L K}{(\Delta x)^2} < \frac{1}{4}. \quad (8.33)$$

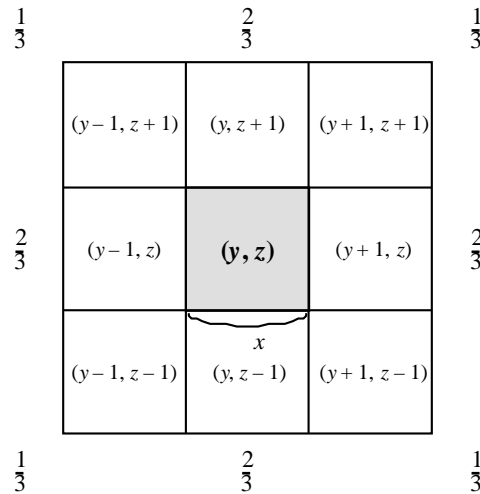


Fig. 8.4 The weights of the summation in the calculation of the gradient term.

シミュレーションに用いたパラメータをTable 8-I (熱力学的な諸量) および Table 8-II (FePd合金の不規則相の弾性率) に示す. 具体的なパラメータについて説明する.

(i) シミュレーション温度について

相転移温度をFePd合金の相転移温度 (923K) とした. シミュレーションは, スピノーダル規則化温度741K以下の723K ($kT/v = 0.691$) および核生成・成長の温度領域である823K ($kT/v = 0.786$) の2種類の温度にて行った.

(ii) 自由エネルギー関数について

式(8.20)の自由エネルギー関数を単位体積あたりの自由エネルギーに換算するためには, $NkT/V_m (= RT/V_m)$ を乗ずればよい. ここで, V_m は合金1molあたりの体積であり, 等比組成FePd合金の場合, $V_m \approx 8.324 \times 10^{-6} [\text{m}^3/\text{mol}]$ である.

(iii) 弾性歪エネルギー計算について

弾性歪エネルギーは, 3次元の系を $(1 \times) 64 \times 64$ に分割して2次元問題に簡略化し, 高速フーリエ変換 (FFT) により計算する. つまり, この計算では, 系はx方向に整合していると仮定しているため, [100] 方向に関する平面歪の条件 ($\gamma_{11} = \gamma_{12} = \gamma_{13} = 0$) で解くことになる.

(iv) 勾配エネルギーについて

界面エネルギー γ は, 界面厚さ ξ および勾配係数 K を用いて $\gamma = K\phi_c^2/2\xi$ と表わされる (導出は補遺2). 界面厚さ ξ はシミュレーションでは系の分割幅 Δx に相当する. 実際には, 界面エネルギーの値を与えて勾配係数を逆算した: $K = 2\gamma\Delta x/\phi_c^2$.

(v) 系の分割幅 Δx について

系の分割幅 Δx は, 723Kの場合は $\Delta x = 0.5 \text{ nm}$, 823Kの場合は $\Delta x = 0.5 \text{ nm}$, $\Delta x = 1.0 \text{ nm}$ とした. すなわち, 系のサイズは $\Delta x = 0.5 \text{ nm}$ の場合は32nmであり, $\Delta x = 1.0 \text{ nm}$ の場合は64nmである.

(vi) 臨界核サイズについて

相変態に伴う自由エネルギーおよび弾性歪エネルギー変化および界面エネルギーから計算される (2次元円柱形状の) 臨界核半径は約0.3-0.5nm程度であり, 分割幅 Δx と同程度あるいは小さい. つまりこのシミュレーションにより核生成の詳細をみることはしない. 規則相ドメインの生成の仕方が, 観察の主な対象である.

(vii) ランダム力 (熱揺動力) について

各々の分割領域に独立にランダム力 (平均0, 分散 σ_θ^2 に従うGauss乱数) を与えた.

Table 8-I Parameters used in the calculations

#	T K	ϵ —	f_{D} MJ/m ³	x nm	K mJ/m ²	K_0 10 ⁻¹² J/m	ϵ_0 —	ϵ_e —	ϵ_{D} —
1	723	0.8422	-64.70	1.0	20	56.40	0.01	0.008422	0
2	823	0.7947	-34.21			63.33		0.007947	
3					0	0			0
4	723	0.8422	-64.70	0.5	4	5.640	0.01	0.008422	0.005
5					10	14.10			0.01
6									0.02
7	823	0.7947	-34.21	1.0	4	12.67	0.01	0.007947	0.01
8					10	31.66			0.02
9	723	0.8422	-64.70	0.5	4	5.640	0.015	0.0126	0.02
10	823	0.7947	-34.21			6.333		0.0119	

Table 8-II The elastic constants of the disordered phase of FePd alloy.

T / K	c_{11} / GPa	c_{12} / GPa	c_{44} / GPa
723	182	135	71.5
823	174	129	68.7

8-5 シミュレーション結果

8-5 (1) 単独に存在する規則相粒子の成長

臨界核サイズよりも (十分に) 大きい円形の単一バリエーションからなる規則相粒子 (黒系統) を1つの系の中央におき, その成長をシミュレートする. 成長に対する弾性場の影響を観察することが目的であるので, ランダム力 θ の大きさ σ_θ は0とした. 計算条件は#1および#2である. eigen歪の定数 (以下, 歪定数と称する) は $\epsilon_0 = 0.01$ である. 結果をFig. 8.3(a)および(b)に示す. 両者の温度で, 規則相粒子の成長の仕方はかなり異なる.

723Kにおいては, 弾性場の効果により<011>方向にドメインが成長していくことがわかる. また, 核生成を必要としないので, 弾性相互作用により異なるバリエーション (白系統) が成長し, 長時間経過して

も ($t = 1300$ 以上) そのドメインは消滅しない (準安定的に存在する).

823Kにおいては, ランダム力 θ が0であるため核生成を起こさないの, 黒色で示されたバリエーションのみの成長が顕著に見られる. この場合においても, 粒子は $\langle 011 \rangle$ 方向に成長する傾向がある. $t = 200$ においてみられるように, 異なる白色系統のバリエーションが $[010]$ あるいは $[001]$ 方向に核生成しやすい領域が形成されるが, 容易にドメインの生成を起こさない. 結果として, 最初に存在する単独の規則相粒子の形状は菱形になる. 正方歪場の緩和のために起こる異種バリエーションの生成より先に, 一種類のドメインのみが成長し, 最終的には単一ドメイン構造が形成された. しかし, 歪場の影響を強くした場合, もしくは, Landau型自由エネルギー関数の極大を与えるオーダーパラメータの値が小さい場合は, 単一バリエーションが形成されず正方歪の緩和により異種バリエーションが核生成する場合がある [Yamasaki 98]. この場合は, 規則相のドメインサイズに上限がある.

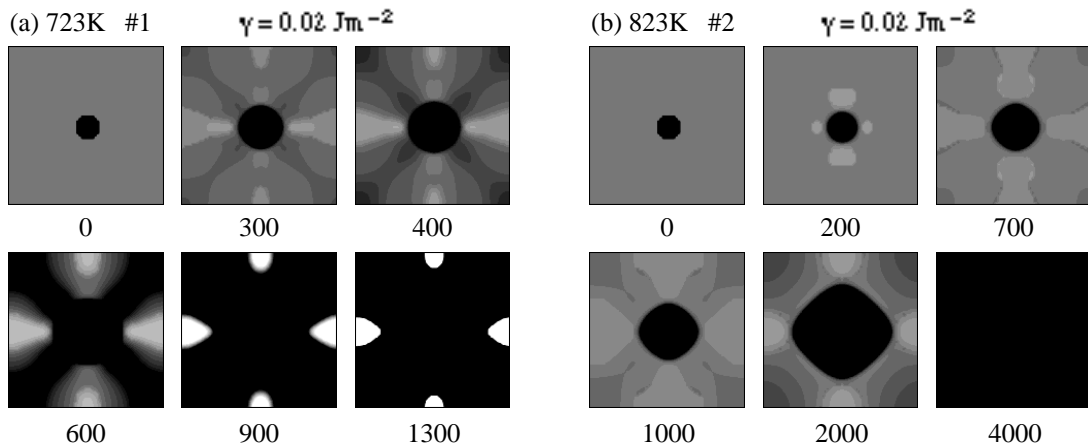


Fig. 8.5 Growth of an isolated ordered domain. (a)723K and (b)823K.

8-5 (2) 外部応力がない状態における規則化過程

シミュレーションの初期状態は, オーダーパラメータの値を非常に小さい乱数で正負に偏差させた状態である. #3から#8の条件を用いてシミュレーションを行った. eigen歪の歪定数は $\varepsilon_0 = 0.01$ であるが, 比較のため $\varepsilon_0 = 0$ の場合も計算した. 723Kと823Kの両者の温度での規則化において異なる点は, スピノーダル規則化温度 T_0 以下の723Kにおいては, ランダム力は0でも規則化は進行するのに対し, T_0 以上の823Kでは, 核形成を起こすのに必ずランダム力が必要となる, という点である.

(i) 723Kにおける規則化

723Kにおける規則化は, スピノーダル規則化型である. 723Kにおいてランダム力が0の場合についての規則化過程の結果をFig. 8.6(a), (b)に示す. 計算条件は#4 ($\gamma = 0.004 \text{ Jm}^{-2}$)を用いた. 白系統と黒

系統の色は異種バリエーションを示している。

相転移歪を伴わない ($\varepsilon_0 = 0$) 場合は、任意形状のドメインが成長し特別な方向性はない。しかし、 $\varepsilon_0 = 0.01$ の場合は、単独粒子の成長シミュレーションから示唆されるように、規則化初期においては $\langle 011 \rangle$ 方向に異種ドメインが整列したツイード構造が形成され ($t = 500, 800$)、最終段階 ($t = 1500$) には双晶構造が形成される。スピノーダル規則化であるので空間全体が均一に規則化している。これらの結果は、以前の報告 [Cheng et al. 92] とほぼ一致する。Fig. 8.6(c)に、 $\varepsilon_0 = 0.01$ の場合の自由エネルギー F 、弾性歪エネルギー E_s 、規則相の生成率 V_t および配向度 V_z / V_t の経時変化を示す。なお、 V_t 、 V_z は歪エネルギーを考慮しない場合の熱平衡のオーダーパラメータ ϕ で規格化してある。ツイード構造でしばらくの間停滞した後、ある局所領域でドメイン形成の発達が起こる (Fig. 8.6(b)の $t = 1000$) と、双晶構造を形成するまでの時間は非常に短い。

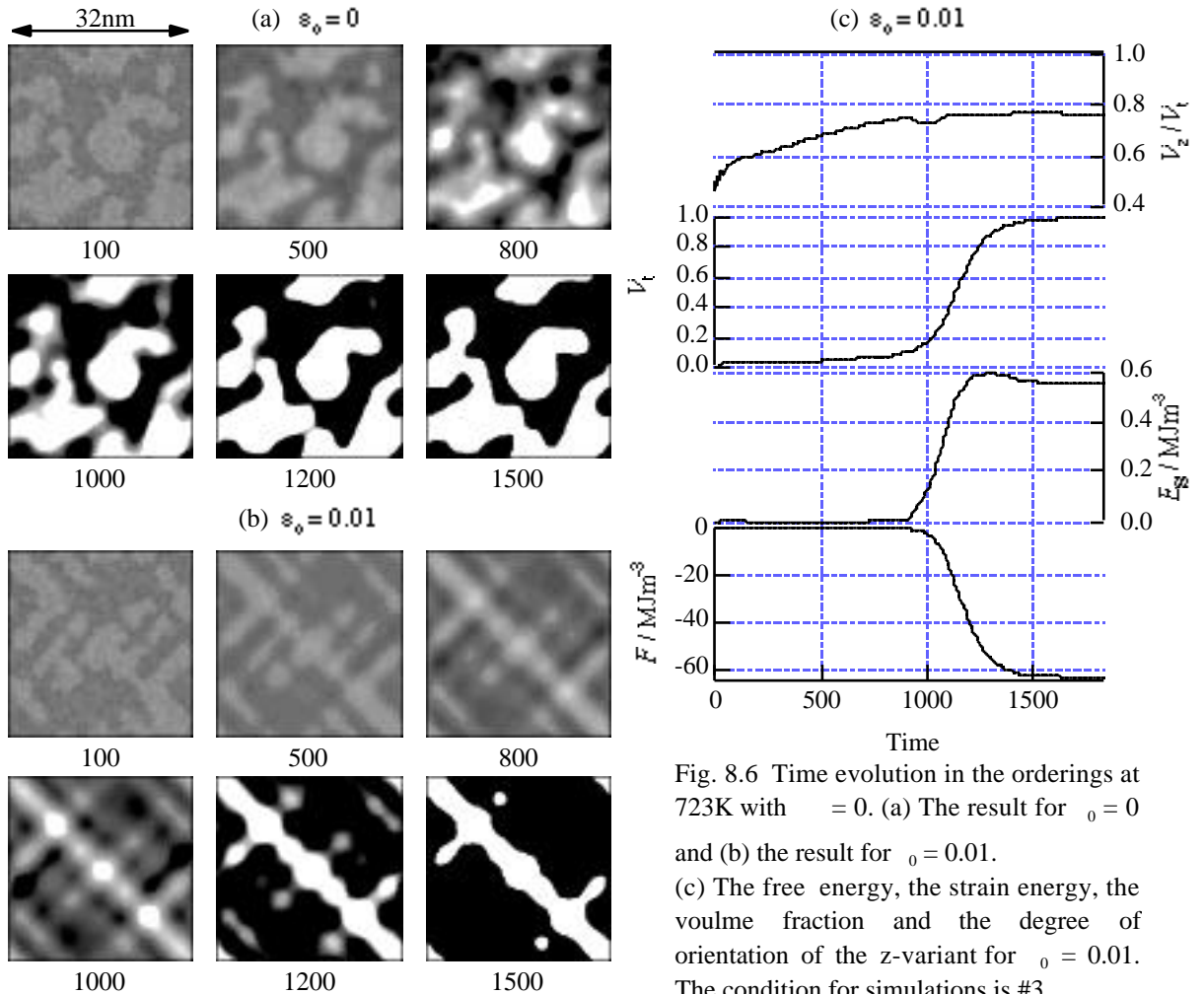


Fig. 8.6 Time evolution in the orderings at 723K with $\varepsilon_0 = 0$. (a) The result for $\varepsilon_0 = 0$ and (b) the result for $\varepsilon_0 = 0.01$. (c) The free energy, the strain energy, the volume fraction and the degree of orientation of the z-variant for $\varepsilon_0 = 0.01$. The condition for simulations is #3.

(ii) 823Kにおける規則化

823Kではランダム力により規則化が進行し、 $\sigma_0 = 0$ の場合は規則化は起こらない。Fig. 8.7(a)に $\sigma_0 = 0.01$, (b)に $\sigma_0 = 0.05$ の場合の組織の経時変化を示す。計算条件は#7 ($\gamma = 0.004 \text{ Jm}^{-2}$) である。

ランダム力が小さい $\sigma_0 = 0.01$ の場合は、生成した規則相ドメインがfcc母相中に空間的に分散しており、弾性相互作用の効果で $\langle 011 \rangle$ 方向に規則相粒子が整列することがわかる。また、 $t = 3000$ あるいは5000ではツイード構造が形成されており、最終的には双晶構造となる。 $\sigma_0 = 0.05$ の場合は、ランダム力が大きいので、至るところで規則相ドメインの生成が起こり、 $\sigma_0 = 0.01$ の場合ほど顕著な方向性がみられない。しかし、最終的には $\langle 011 \rangle$ 双晶構造が形成される傾向がある。Fig. 8.7(c)に、 $\sigma_0 = 0.01$ の場合の自由エネルギー、弾性歪エネルギーの経時変化、全規則相の生成率およびzバリエントの規則相の生成量に対する割合 (配向度) の経時変化を示す。723Kにおけるスピノーダル規則化の結果Fig. 8.6(c)と比較すると、系の単位体積あたりの弾性歪エネルギーが大きくなっていることが特徴である。

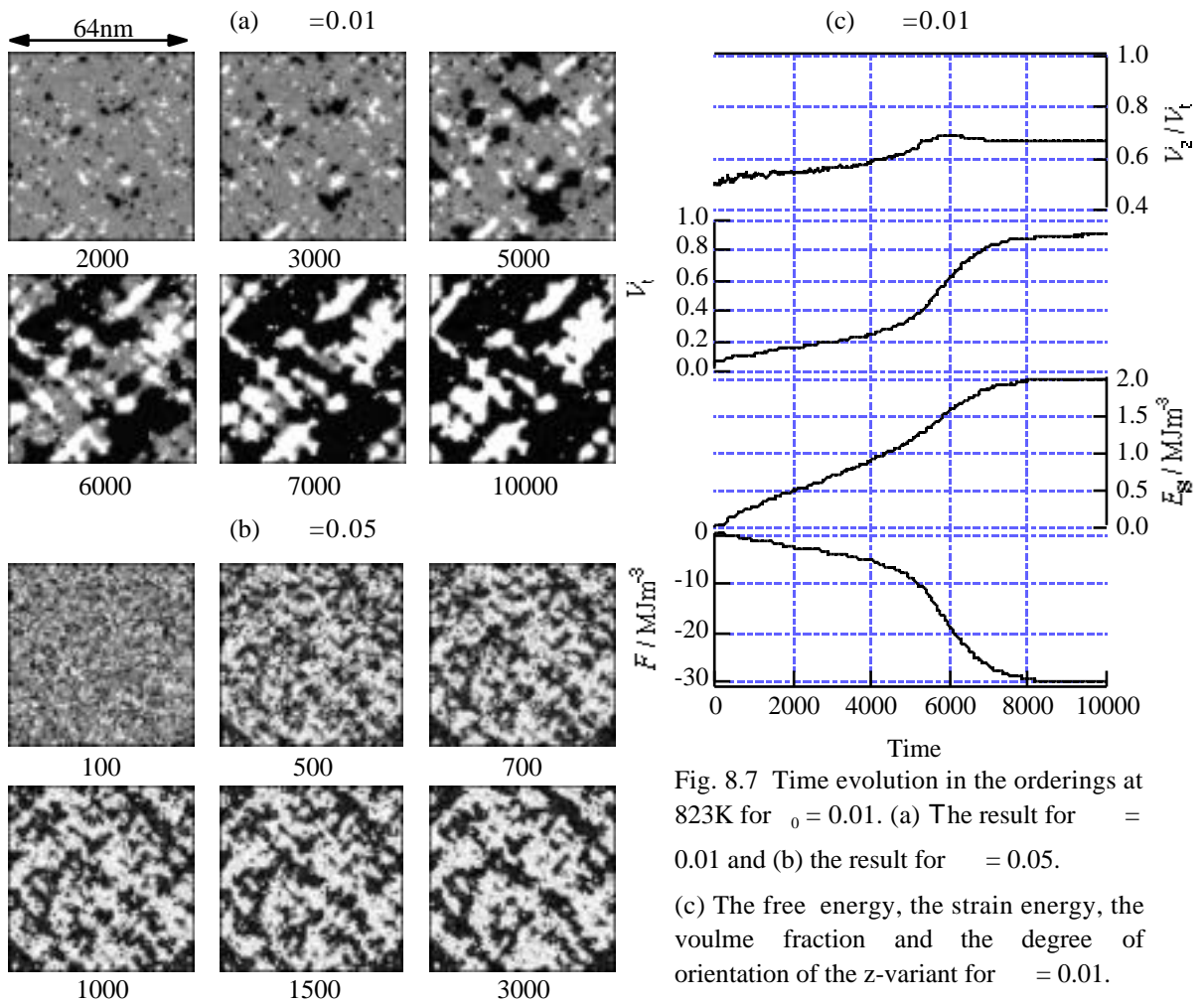


Fig. 8.7 Time evolution in the orderings at 823K for $\sigma_0 = 0.01$. (a) The result for $\sigma_0 = 0.01$ and (b) the result for $\sigma_0 = 0.05$.

(c) The free energy, the strain energy, the volume fraction and the degree of orientation of the z-variant for $\sigma_0 = 0.01$.

(iii) 組織変化の界面エネルギー依存性およびランダム力の影響

723Kの結果をFig. 8.8(a), 823Kの結果をFig. 8.8(b)に示す. 723Kにおいては $\sigma_0 = 0.005$, 823Kにおいては $\sigma_0 = 0.02$ を用いており, 歪定数は $\varepsilon_0 = 0.01$ である. 723Kと823Kの両者において, 界面エネルギー (勾配係数) が大きくなるにしたがいドメインサイズも大きくなる. 界面エネルギーの大きさとは無関係に $\langle 011 \rangle$ 方向に異種ドメインが整列したツイード構造および双晶構造は形成される. また, 界面エネルギーが0の場合はドメインの成長は起きないので, 弾性的な影響のみで規則相粒子の配列パターンが決まる.

ランダム力が存在する場合には, 723Kはスピノーダル規則化温度 T_0 以下であるにもかかわらず, Fig. 8.6(a)に示すような空間的に均一な規則化は起こらない. T_0 以下の温度であっても, 透過電子顕微鏡による規則化過程の観察において, その規則化は不規則相の中に規則相が生成する核生成・成長型になることが報告されており, 弾性歪エネルギーの影響であることが示唆されている [Zhang et al. 91]. しかし, 歪定数が $\varepsilon_0 = 0.01$ の場合においても, ランダム力が0の場合は均一規則化は起こる (Fig. 8.6(a)を参照) ので, 歪エネルギーが直接的な原因ではなく, 熱揺らぎが規則相生成を空間的不均一にする原因であると考えられる.

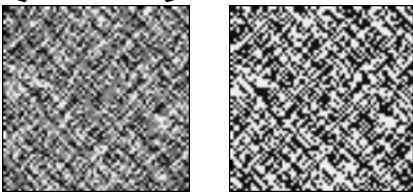
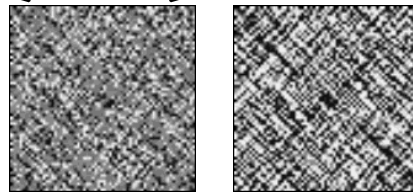
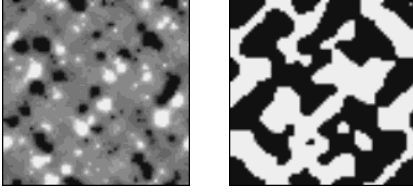
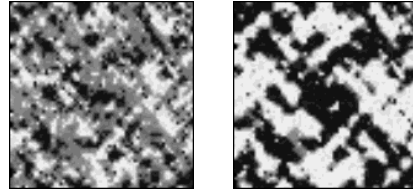
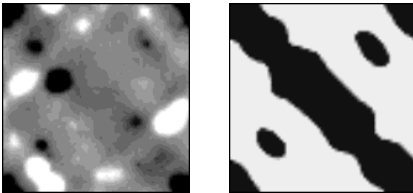
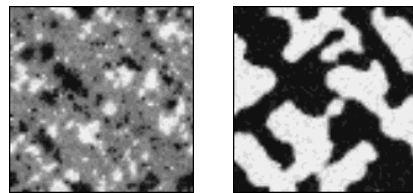
Interfacial energy	(a) 723K $\sigma_0 = 0.005$	(b) 823K $\sigma_0 = 0.02$
$\gamma = 0 \text{ Jm}^{-2}$	<div style="text-align: center;"> $\longleftrightarrow 32\text{nm} \longrightarrow$  </div>	<div style="text-align: center;"> $\longleftrightarrow 64\text{nm} \longrightarrow$  </div>
$\gamma = 0.004 \text{ Jm}^{-2}$	<div style="text-align: center;">  </div>	<div style="text-align: center;">  </div>
$\gamma = 0.01 \text{ Jm}^{-2}$	<div style="text-align: center;">  <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> Early Final </div> </div>	<div style="text-align: center;">  <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> Early Final </div> </div>

Fig. 8.8 Time evolutions for orderings at (a)723K and (b)823K, when the gradient coefficient changes. The used deviations of the random force are $\sigma_0 = 0.005$ for ordering at 723K and $\sigma_0 = 0.02$ for ordering at 823K.

8-5 (3) 外部応力場下での規則化過程

外部応力が負荷されていない場合の組織形成変化をほぼ再現することができ、シミュレーションの妥当性が示された。この節では、外部応力場下での相変態挙動について調べる。シミュレーションでの負荷応力は、 $\sigma_{33}^A = -100$ [MPa] あるいは -50 [MPa] とした。歪定数は $\epsilon_0 = 0.01$ である。

(i) 核生成・成長過程の規則化過程に及ぼす応力効果 (823K)

Fig. 8.9に、100MPaの圧縮応力場下における823Kでの規則化過程の経時変化を示す。ランダム力の大きさは $\sigma_0 = 0.01$ であり、用いた計算条件は#7 ($\gamma = 0.004 \text{ Jm}^{-2}$) である。

黒系統のドメインは応力方向に平行な c 軸を持つバリエント (z バリエント) である。規則化の初期である $t = 1000$ あるいは 1500 において、応力方向に配向したバリエントの優先的な生成が起こっており、優先バリエントの配向度は0.8-0.9程度となる。正方歪場の緩和により白系統のドメインも少なからず生成はしている。更に時間が経過した $t = 2000$ において、優先的に生成した黒系統の z バリエントが成長して系全体を占め、系全体の歪エネルギーは最大となる。その後、急激に優先バリエントの成長が加速され、 $t = 2000$ から $t = 2800$ までの短時間で規則化は完了し、ほぼ単一バリエント構造が形成される。また、「応力負荷」という条件以外は同一条件で計算した結果 (Fig. 8.9(c)における破線と実線) と比較すると、応力下で単一バリエント構造が形成される場合、規則化速度は数倍程度早くなり、これは歪エネルギーの減少と関係付けられる。以上の結果は、応力下での電気抵抗実験の結果 (Fig. 4.11) と一致する。

$t = 2000$ の時点で外部圧縮応力100MPaを除荷した場合についてもシミュレーションした。結果をFig. 8.9に示す。太線で示されたものが、 $t = 2000$ の時点で応力を除荷した場合の結果である。応力を規則化の途中段階で除荷したとしても、ほぼ完全に単一バリエント構造が形成される。これは、 $t = 2000$ の時刻にて、系はほぼ単一の優先バリエントと不規則相によって占められているので、不規則相に内部圧縮応力が負荷されていることによる。つまり、未変態部分の不規則相は同一の z バリエントに変態した方が弾性エネルギーの観点から有利になると考えられる。以上の結果は、規則化の規則化段階別の応力負荷実験の結果 (Fig. 3.15) をよく説明できる。

同一条件 (#7) で、ランダム力の大きさを変えた場合 ($\sigma_0 = 0.02$) の結果をFig. 8.10に示す。負荷応力は、50MPaおよび100MPaである。応力が大きいほど単一バリエントが形成されやすく、最終的な配向度は100MPaの圧縮応力をかけた方が高い。しかし、100MPaで $\sigma_0 = 0.01$ の規則化過程の結果Fig. 8.9(a)と比較すると、 $\sigma_0 = 0.02$ の場合は単一バリエント構造が形成されにくいことがわかる。熱揺らぎは明らかに外場効果を乱す効果をもつ。

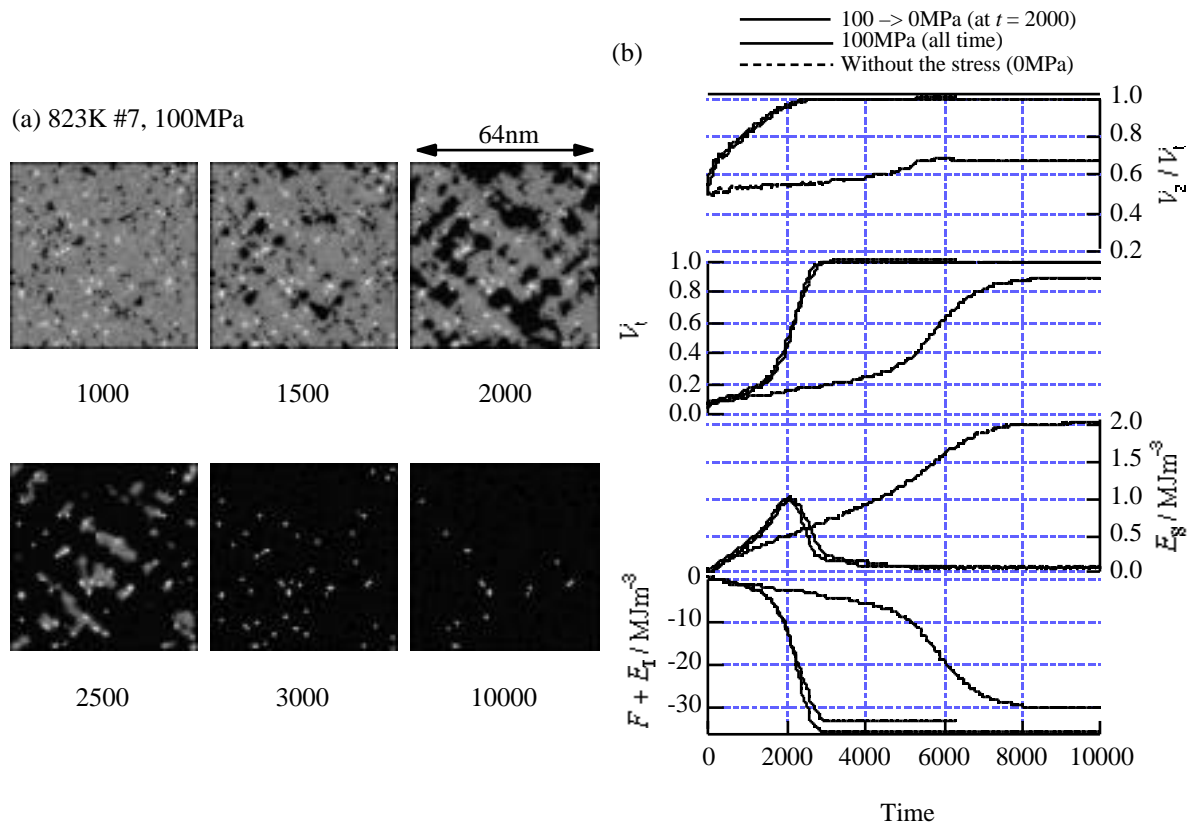


Fig. 8.9 (a) Time evolution in ordering at 823K under 100MPa for $\phi = 0.01$ and $\chi = 0.01$. (b) The free energy F and the mechanical interaction energy E_t , the strain energy E_s , the volume fraction V_t and the degree of orientation V_z / V_t for the case without stress (dashed-curves), the case with the stress of 100MPa (solid-curves) and the case where the stress of 100MPa is applied until $t = 2000$ and then unloaded (bold-curves).

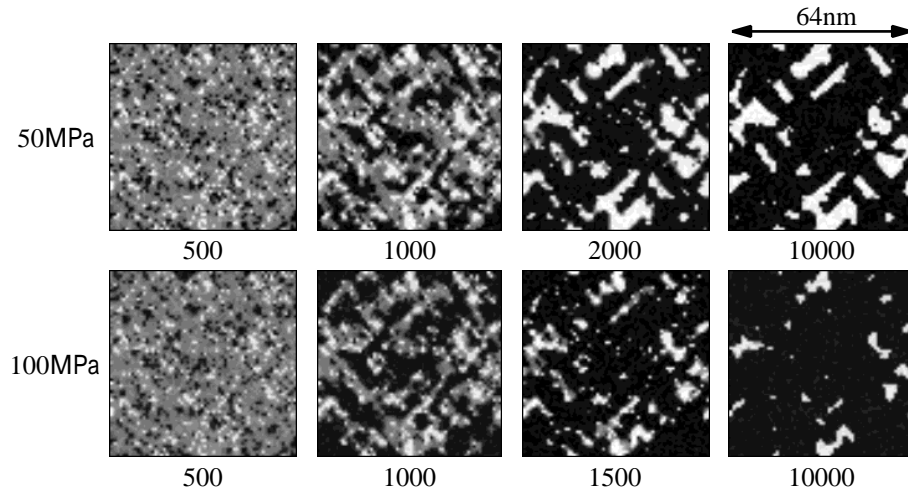


Fig. 8.10 Time evolutions in ordering at 823K for $\phi = 0.02$ under 50MPa or 100MPa.

(ii) スピノーダル規則化過程に及ぼす応力効果 (723K)

Fig. 8.11 に, 723Kにおける応力下での規則化過程の結果を示す. 用いた条件は#4 ($\gamma = 0.004 \text{ Jm}^{-2}$) である. ランダム力においては $\sigma_\theta = 0$, $\sigma_\theta = 0.005$ および $\sigma_\theta = 0.02$ である. 熱揺らぎが存在しない ($\sigma_\theta = 0$) あるいは小さい ($\sigma_\theta = 0.005$) 場合においては, 50MPaおよび100MPaの両者の応力負荷において, 完全に単一バリエーション構造が形成された. 50MPaの場合の $t = 500$ あるいは100MPaの $t = 400$ における組織は, 優先ドメインであるzバリエーションのみがfcc不規則相中に生成しており, 最終的には単一バリエーション構造が形成される. しかし $\sigma_\theta = 0.02$ の場合は, たとえ負荷応力が100MPaであっても, $\sigma_\theta = 0, 0.005$ の場合とは異なり, 単一バリエーション構造は形成されない. すなわち, 熱揺らぎは外場効果を攪乱する効果がある. ランダム力が小さい場合は, 低温での実験結果 (磁場配向も応力配向も顕著には起こらないという結果) とはかなり異なるが, ランダム力が大きい場合は実験結果をよく再現する.

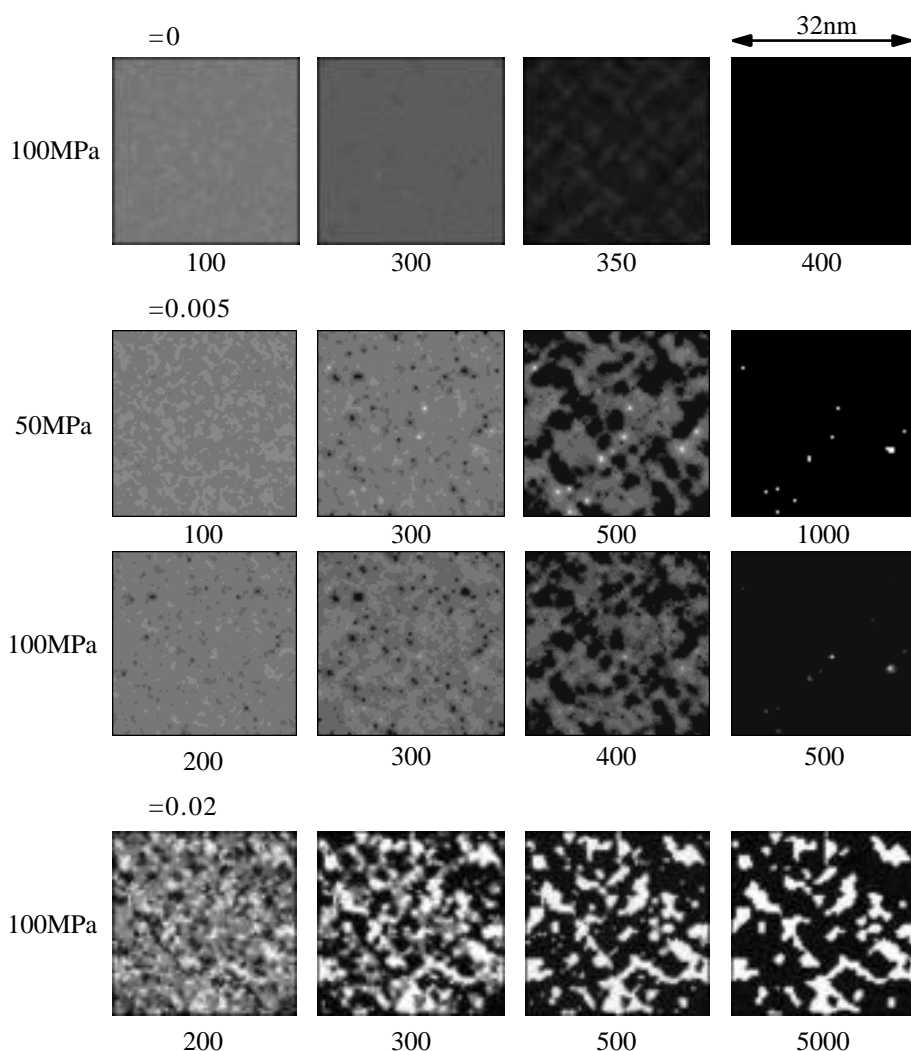


Fig. 8.11 Time evolutions in orderings at 723K for $\sigma_\theta = 0, 0.005$ and 0.02 under the stress of 50MPa or 100MPa.

(iii) 2種類の相変態モードにおける外場効果の相違

以上の応力下での規則化シミュレーションからわかるように、ランダム力の強さによって形成される組織形態は変化する。すなわち、核生成型およびスピノーダル規則化型の規則化過程に及ぼす外場効果の顕著な違いを明確に議論するためには、ランダム力の強さを明らかにする必要がある。

ランダム力の強さは粗視化領域のサイズに依存するが、2次元シミュレーションでは粗視化体積を評価できないのでランダム力の推定(補遺3を参照)は困難である。そこで、両者の温度において、同一条件(粗視化領域 $\Delta x = 0.5$ [nm], ランダム力 $\sigma_0 = 0.02$)を用いてシミュレーションを行った(条件#9, #10)。歪定数を $\varepsilon_0 = 0.015$ とし、外部応力は100MPaとした。結果をFig. 8.12に示す。明らかに、応力効果は723K-での規則化に比較して823Kにおける規則化の方が顕著である。つまり、熱揺らぎの大きさが同程度の場合は、核生成・成長型の場合の方が、配向組織は形成されやすい。

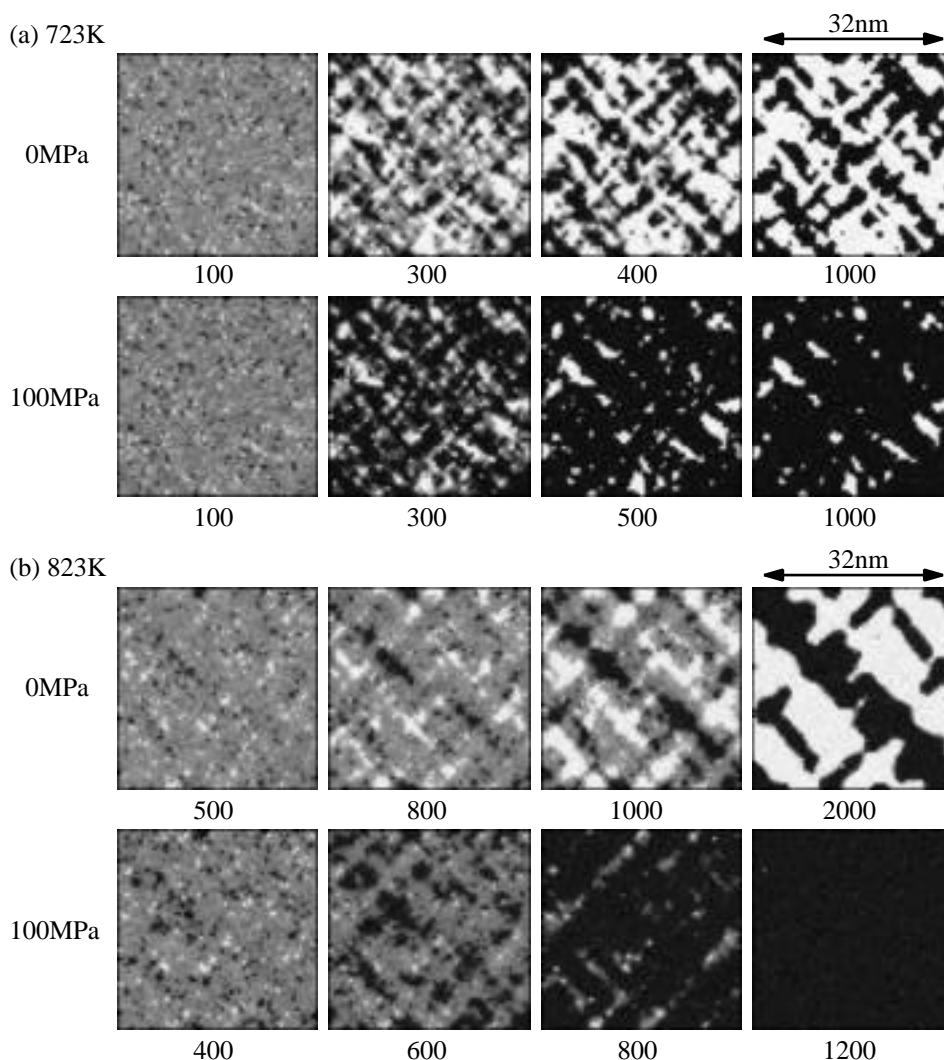


Fig. 8.12 Time evolution of the domain structure with or without the external stress. The conditions for the simulations are the same, except for temperatures.

8-6 考察

8-6 (1) シミュレーション結果から

第7章で考察した内部応力場による協力的な弾性相互作用の効果が実際に再現されるかを、熱的な揺動力を含んだTDGL方程式にもとづいた2次元シミュレーションにより検討した。Landau型自由エネルギーの $\phi = 0$ 近傍の概略図をFig. 8.13に示す。左図が応力負荷がない場合、右図が応力を負荷した場合である。実線がスピノーダル規則化温度 T_0 以上の温度での自由エネルギーであり、太線が T_0 以下の温度での自由エネルギーである。応力負荷の場合、自由エネルギーが $\phi = 0$ に対して非対称になる。

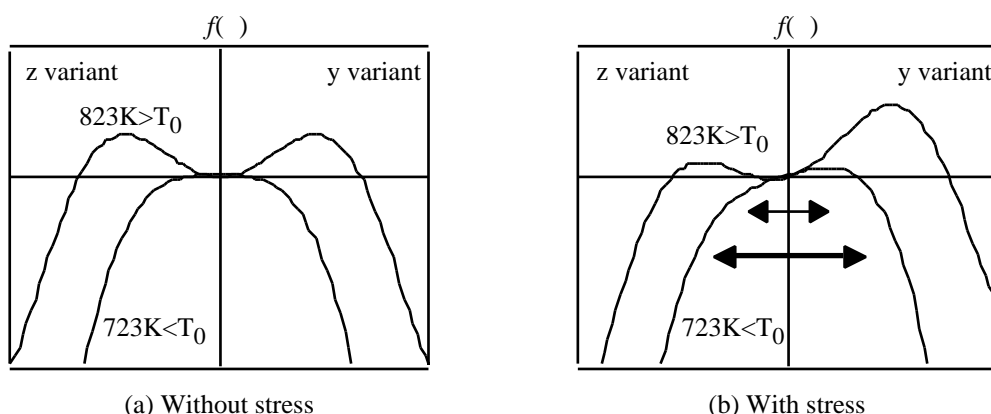


Fig. 8.13 Schematic figures indicating the Landau free energy curve for the cases (a) without stress, and (b) with stress. The solid curve is the free energy at a temperature (e.g. 823K) higher than the spinodal ordering temperature T_0 , and the bold curve is one at a temperature (e.g. 723K) lower than T_0 . The two arrows indicate the strength of random thermal noise, $\int_t^{t+\Delta t} dt' \theta(\mathbf{r}, t')$, which is obedient to the Gaussian distribution with the average 0 and the deviation

T_0 温度以上における応力負荷の場合、Fig. 8.9(a)やFig. 8.12(b)に示されるように、初期段階において応力方向に配向したバリエントの規則相ドメインが優先的に生成する。これは、配向 (z) バリエントにおいては、規則相ドメインが形成されるまでのエネルギー障壁が小さくなり、yバリエントにおいてはその逆のことがおこるためである。(この自由エネルギー極大は、熱平衡論における1次相転移の特徴を示す自由エネルギー極大であり、臨界核生成エネルギー障壁とは一致しないことに注意する。) この結果は、第7章で示した核生成速度比の計算結果 (Fig. 7.2やFig. 7.3) とよく一致している。

外場をかけた場合においても、弾性相互作用の影響により配向しない異種バリエントも少なからず生成するが、配向バリエントの生成確率あるいはそのドメイン成長は速く、規則化の途中で系全体はある程度の体積分率で配向バリエントによって占められるようになる。このように、系全体がおおよそ同一バリエントで占められるようになると、同一バリエントが支配的になることによって生じる内部圧縮応力場 (巨視的な系全体の平均歪) のために、さらなる同一バリエントの形成あるいは成長が起こ

る。また、このような内部応力状態では、既に外場印加の必要はなく、系は自発的に単一バリエーション構造を形成するという自己組織化が起こる。これは、弾性相互作用の協力現象である。これらのシミュレーション結果は、外場下における核生成型の規則化における実験結果をよく再現しており、第7章で予想した単一バリエーション構造の形成メカニズムは妥当であると考えられる。

T_0 温度以下におけるスピノーダル規則化においては、熱揺動力 θ の強さ σ_θ が0あるいは小さい場合は、応力負荷により単一バリエーション構造が形成された。全空間領域において、一斉に同一の配向バリエーションに変態すれば、弾性歪エネルギーがほとんど生じないので、この計算結果は合理的である。それでは、スピノーダル温度以下の673Kや723Kでの規則化の実験では、何故、顕著な配向組織は形成されないのかが問題である。このシミュレーションモデルにおいては、応力下では、 y バリエーションの生成は、 z バリエーションと異なり核生成型となる (Fig. 8.13(b)を参照)。熱揺らぎ σ_θ が0あるいは小さい場合は、 y バリエーションの生成は困難であるので、全ての領域で配向バリエーションに相変態するが、 σ_θ が大きい場合は、 y バリエーションにも容易に相変態できる。シミュレーションにおいては、 σ_θ が大きい場合に単一バリエーション構造は形成されなかったため、実験結果と照らし合わせた場合、 σ_θ はある程度大きいと考えられる。つまり、スピノーダル規則化において顕著な外場配向が見られないのは、熱揺らぎに起因すると考えられる。この考察によれば、仮に相変態モードがスピノーダル規則化型であるならば、核生成型の規則化とは逆に、低温であるほど応力や磁場によって単一バリエーション構造は形成されやすいことを示唆する。核形成の議論において必要となる熱揺動は、核形成を必要としないスピノーダル規則化を議論する場合にも考慮すべき重要な項である。(ランダム力の暫定的・仮想的な推定は、補遺3を参照)

熱揺らぎの観点から、核生成・成長型およびスピノーダル規則化型に及ぼす外場効果について要約すると次のようになる。核生成・成長型では、動力学的に安定になる（界面張力による収縮と体積エネルギーの得点による膨張が釣り合う）サイズのドメインは熱揺らぎにより形成され、この場合は、熱揺らぎが大きくても、安定サイズのドメイン生成までにある程度の時間（潜伏時間）を要し、外場下ではバリエーションの種類により安定ドメインの生成速度が異なるので、配向バリエーションが優先的に系を占有する結果となる。スピノーダル規則化の場合は、熱揺らぎが大きいと、エネルギー障壁はない（あるいは外場がある場合には小さい）ので、配向バリエーション以外のバリエーションも容易に生成し、顕著な外場配向を示さない結果となる。以上がFig. 8.12(a), (b)に示された結果の相違を生じさせる要因である。

スピノーダル規則化において外場効果が出現しない理由は他にも考えられる。Fig. 3.18および3.20のX線回折実験に示されるように、軸比の出現時期は核生成・成長型とスピノーダル規則化型とは明らかに異なる。スピノーダル規則化の場合、規則化の中期から後期過程において顕著に軸比が現れ

る。つまり、この型の規則化の初期段階においては、ドメインサイズはたかだか基本単位格子程度のサイズであり、そのようなサイズでは、軸比や結晶磁気異方性を顕著に有するとは考えにくい。少なくとも複数の基本単位格子が1つの規則相ドメインを形成して初めてそれらを有すると考えると、「規則化は起こっているが、正方歪や磁気異方性を有していないので（初期段階では）外場効果は現れない」という現象が起こりうる。

8-6 (2) 異なる視点から見た外場効果

試料（あるいは系）全体の巨視的な形状変化が許されるという観点から、外場効果および弾性効果を眺めてみることにする。（このシミュレーションにおいては、周期的境界条件を用いているので、自由表面を境界条件としていることに相当し、シミュレーション条件と実験条件は一致している。）

本研究で取り扱ったFePd合金は、相変態に伴い立方晶から正方晶へ結晶対称性が変化する。一般に、高対称相から低対称相への相変態においては、弾性相互作用の影響により特徴的なpattern形成が起こり、この弾性効果のために、たとえ外場下であっても配向組織の形成は無理であると考えられていた。これを定性的に説明する。Fig. 8.14(a)（あるいはFig. 8.15(a)）に示されるように、表面あるいは試料形状の拘束がある場合は、必ず異種バリエーションが混在するのが安定であり、たとえ外場下でも、Fig. 8.14(b)に示されるように、弾性相互作用の効果により結果的には複数のバリエーションが混在する状態となる。このように考えられきた主な原因は、「系全体の巨視的な形状変化は許されない」と信じられていたことにある。実際に、外場がない状態での相変態では、必ず3種類のバリエーションの混在状態となり、試料（あるいは系）全体では形状変化を起こさない。しかし、外場下で単一バリエーション構造が形成される場合は、明らかに形状の巨視的变化が観察される。この場合は、Fig. 8.14(c)に示されるように、通常の規則化でみられる弾性相互作用とは異なる協力的な弾性相互作用の効果が現われ、自己組織化により単一バリエーション構造が形成される。このような単一バリエーション構造が形成されるのは、表面や粒界拘束が存在しない（すなわち形状変化が容易に許される）単結晶の場合に特に顕著であろう。

形状変化が許されるのであれば、Fig. 8.15(b)に示されるように、系全体で均一かつ一斉に規則化が進行するスピノーダル規則化型の相変態の場合に、配向組織の形成はより容易になることが考えられる。それは、§ 8-6(1)で述べたように、熱揺らぎが小さい場合は、外場をかければ配向バリエーションのみが生成し、この場合には歪エネルギーもほとんど生じないからである。また、スピノーダル規則化型の場合は、外場がない場合においても、単一バリエーション構造が形成される方が歪エネルギーの観点から有利である。そもそもツイードパターン (Tweed pattern) の形成は、歪エネルギーは蓄積されるので、形状

拘束が存在しない場合は、弾性歪エネルギーの観点からも安定な形態ではない。しかし、形状・表面拘束が存在しない場合でも、「複数の異種バリエーションが共存する」というのが前提条件であるならば、Fig. 8.6のシミュレーション結果に示される通り、ツイードパターン形成は弾性的に最も安定な形態となる。すなわち、ツイードパターンは、熱揺らぎにより複数の異種バリエーションが（等価に）生成した場合に形成される組織形態である。以上のことを踏まえると、スピノーダル規則化が起こる場合に外場効果が顕著に現れないのは、熱揺らぎに起因すると考えるのは妥当であろう。

8-7 結論

外部応力が負荷された場合における規則化過程のシミュレーションを行い、核生成・成長型とスピノーダル規則化型の相変態に及ぼす外場効果の相違について検討し、第7章で予想した単一バリエーション構造形成メカニズムの妥当性を検証した。

シミュレーションは、実験で見られる傾向、すなわち、規則化が核生成・成長モードの場合に、より顕著な配向組織の形成が起こることを示した。この理由は（ある程度の大きさの熱揺らぎがある場合は）、核生成モードの規則化においては、バリエーションの種類によってドメイン生成速度が顕著に異なるのに対し、スピノーダルモードの規則化においてはその速度に顕著な差が生じないためである。また、配向が顕著である核生成・成長型の規則化においては、観察される多くの実験結果、例えば、

(i) 規則化の進行が促進される現象、

(ii) 応力を除荷した場合でも単一バリエーション構造が形成する現象、

などを再現した。これらの現象はすべて、特定のバリエーションが系を優先的に支配することによって生じる内部応力場の効果に因るものであり、それゆえ、第7章で論じた単一バリエーション構造の形成メカニズムは妥当であると結論できる。

またこのシミュレーションを通してツイードパターン形成の本質を明らかにした。スピノーダル規則化において観察される異種バリエーションからなるツイード構造は、エネルギー的には安定な組織構造ではない。スピノーダル規則化における速度論および弾性論を考慮した場合、最も安定であるのは、単一バリエーション構造である。すなわち、熱揺動により複数のバリエーションが混在することが前提条件ならば、ツイードパターンは安定な組織構造となる。熱揺らぎの考慮は、組織形成を論じる上では必要不可欠であることが示された。

via Nucleation and growth process

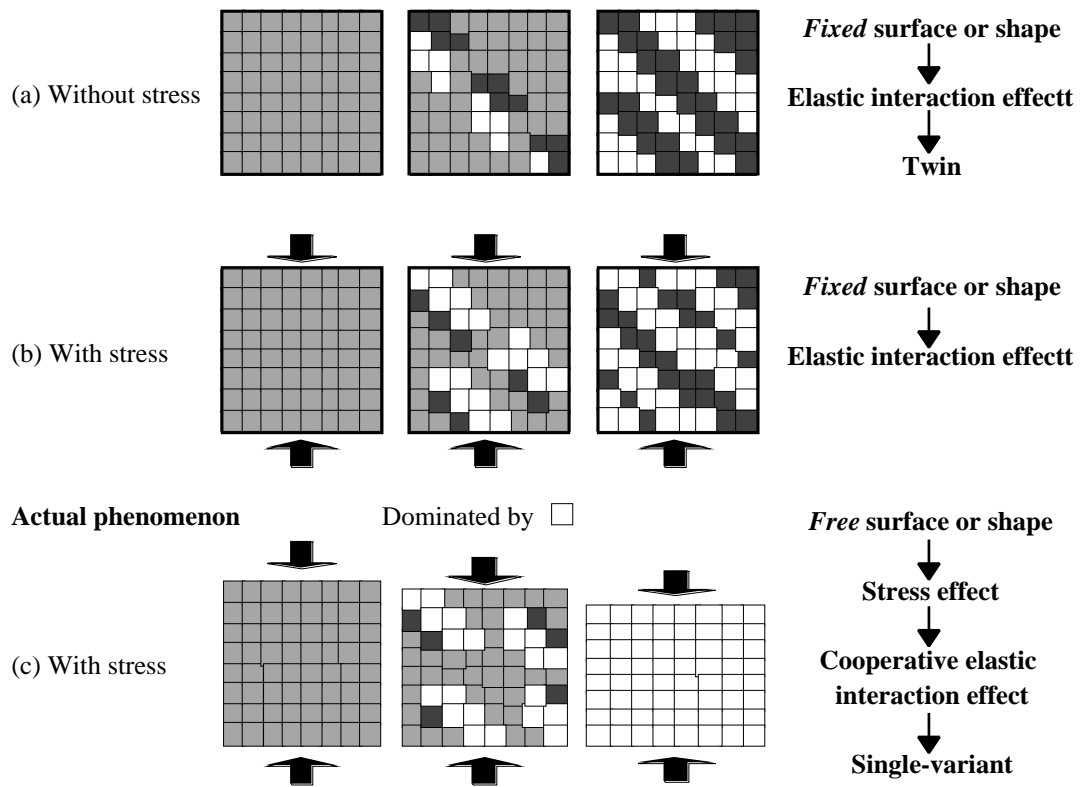


Fig. 8.14 Elastic interaction effect in the ordering via nucleation and growth process. (a) and (b) explain the elastic interaction effect in the system (specimen) with the *fixed* surfaces. (c) indicates the formation mechanism of the single-variant structure in the system (specimen) with the *free* surfaces.

via Spinodal (homogeneous) ordering process

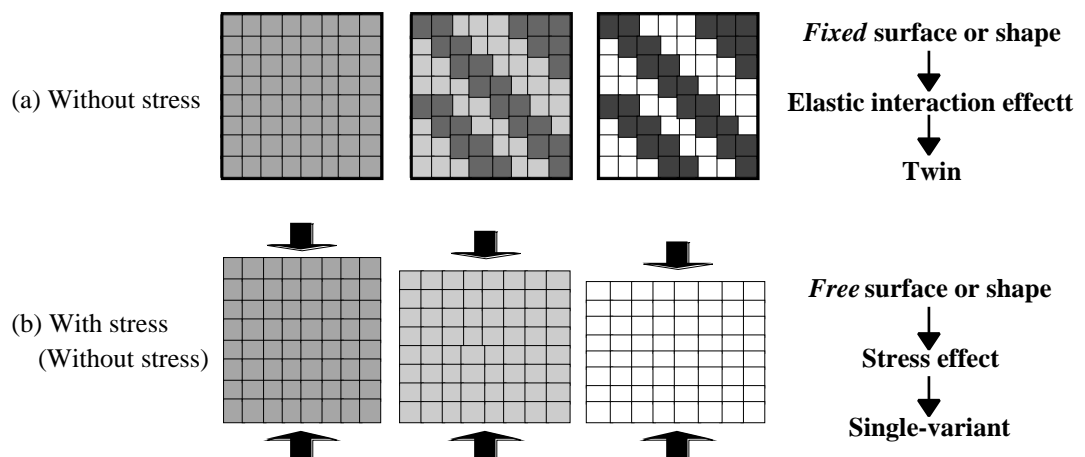


Fig. 8.15 (a) Elastic interaction effect in the ordering via spinodal ordering process, in the system (specimen) with the *fixed* surfaces. (b) Time-evolution of the domain structure predicted from the spinodal ordering kinetics and viewpoint of the stress effect and elastic strain effect, in the system (specimen) with the *free* surfaces.

補遺1：歪エネルギーの微分に関して

歪エネルギーの微分は,

プロセス1：弾性歪エネルギー eigen歪で偏微分 弾性平衡方程式の解の代入

というプロセスにて行われている。しかし、本来は歪エネルギーの微分は,

プロセス2：弾性歪エネルギー 弾性論における平衡方程式の代入 eigen歪で微分

と実行されるべきである。しかし、「歪エネルギーおよび弾性論における平衡方程式の関数形のため、上記のプロセス1と2による微分形は等しくなる」ことを以下に確かめる。

歪エネルギーの空間積分の被積分関数 f_{el} は,

$$f_{el} = \frac{1}{2} C_{pqmn} \varepsilon_{pq}^*(\mathbf{r}) \varepsilon_{mn}^*(\mathbf{r}) - C_{pqmn} \varepsilon_{pq}^*(\mathbf{r}) \gamma_{mn}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} C_{pqmn} \gamma_{pq}(\mathbf{r}) \gamma_{mn}(\mathbf{r}), \quad (8A.1)$$

あるいは, Gaussの発散定理を適用した形式では,

$$f_{el} = -\frac{1}{2} C_{pqmn} \left[\gamma_{mn}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{mn}^*(\mathbf{r}) \right] \varepsilon_{pq}^*(\mathbf{r}), \quad (8A.2)$$

である。また弾性平衡方程式の解である式(8.22)は,

$$\gamma_{mn}(\mathbf{r}) = \alpha_{mnik} \varepsilon_{ik}^*(\mathbf{r}), \quad (8A.3)$$

と線形表示できる。ここで α_{mnik} は, 周囲のeigen歪 $\varepsilon_{ik}^*(\mathbf{r}')$ が与えられると一義的に決定される定テンソルである。(単一の楕円体介在物の内部応力場を表わす場合, この α_{mnik} はEshelbyテンソルとよばれる)

プロセス1 式(8.28)で与えられる f_{el} をeigen歪 ε_{pq}^* で偏微分すると,

$$\frac{\partial f_{el}}{\partial \varepsilon_{pq}^*} = C_{pqmn} (\varepsilon_{mn}^* - \gamma_{mn}), \quad (8A.4)$$

であり, これに式(8A.3)を代入すると, プロセス1による微分形は,

$$\frac{\partial f_{el}}{\partial \varepsilon_{pq}^*} = C_{pqmn} (\varepsilon_{mn}^* - \alpha_{mnik} \varepsilon_{ik}^*). \quad (8A.5)$$

プロセス2 まずGaussの発散定理を適用した式(8.26)に式(8A.3)を代入する:

$$f_{el} = -\frac{1}{2} C_{pqmn} (\alpha_{mnik} \varepsilon_{ik}^* - \varepsilon_{mn}^*) \varepsilon_{pq}^*. \quad (8A.6)$$

これをeigen歪 ε_{pq}^* で微分すると, プロセス2による微分形は,

$$\frac{\partial f_{el}}{\partial \varepsilon_{pq}^*} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{pq}^*} \left[-\frac{1}{2} C_{pqmn} (\alpha_{mnik} \varepsilon_{ik}^* - \varepsilon_{mn}^*) \varepsilon_{pq}^* \right] = C_{pqmn} (\varepsilon_{mn}^* - \alpha_{mnik} \varepsilon_{ik}^*). \quad (8A.7)$$

式(8A.5)と(8A.7)の比較により, プロセス1および2による微分形は同一であることが示される.

補遺2 : 界面エネルギーと勾配係数の関係について

xz平面においてはオーダーパラメータは均一として, y方向に沿って $d\phi/dy$ なる勾配があり, その界面にてオーダーパラメータは不規則相状態の0から規則相状態 ϕ へ変化するものとする. その界面厚さは ξ である. 界面が存在することにより生じる自由エネルギーの過剰分は, 全空間領域をDとすると,

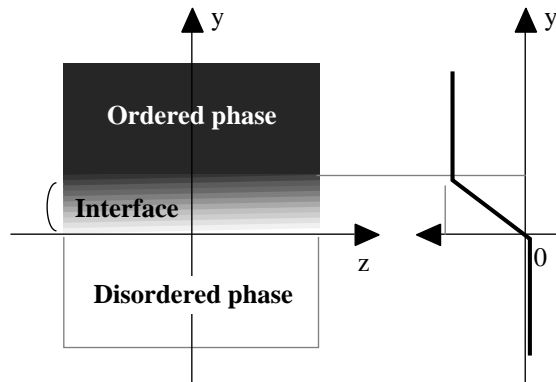
$$\Delta F = \int_D \frac{K}{2} \left(\frac{d\phi}{dy} \right)^2 dx dy dz \quad (8A.8)$$

であるので, $d\phi/dy \approx (\phi/\xi)$ と直線近似すると,

$$\Delta F \approx \int dx dz \left[\frac{K}{2} \int_0^\xi \left(\frac{\phi}{\xi} \right)^2 dy \right] = S_{xz} \left[\frac{K}{2} \int_0^\xi \left(\frac{\phi}{\xi} \right)^2 dy \right], \quad (8A.9)$$

となる. ここで, S_{xz} は界面の面積である. したがって, 界面エネルギー γ は,

$$\gamma = \frac{K}{2} \int_0^\xi \left(\frac{\phi}{\xi} \right)^2 dy = \frac{K\phi^2}{2\xi}. \quad (8A.10)$$



補遺3：ランダム力の推定について

これまでのシミュレーションにおいては、 1m^3 あたりの自由エネルギー f_{ch} あるいは f_{el} に応じてシミュレーションが発散しない(つまり式(8.34)の条件を満たす)ような緩和定数 $L = 10^{-10}$ を用いた。しかし実際は、粗視化領域の体積を考え、それに依存するような L を用いる必要がある。式(8.27)の微分方程式において、 $\partial f_{\text{ch}}(\phi) / \partial \phi$ の次元は J / m^3 であり、 $\partial \phi / \partial t$ の次元は $1 / \Delta t$ (Δt は時間のきざみ幅) であるので、 L の次元は $\text{m}^3 / \text{J} \cdot \Delta t$ である。粗視化体積 $v [\text{m}^3]$ の領域における自由エネルギーは $f_{\text{ch}}^* + f_{\text{el}}^* = v(f_{\text{ch}} + f_{\text{el}})$ であるので、用いた緩和定数 L と等価な粗視化領域に対する緩和定数 L^* は、

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}, t + \Delta t) &= \phi(\mathbf{r}, t) - \Delta t L \frac{\partial (f_{\text{ch}} + f_{\text{el}})}{\partial \phi} - \Delta t L K \nabla^2 \phi + \int_t^{t+\Delta t} \theta dt' \\ &= \phi(\mathbf{r}, t) - \Delta t \frac{L}{v} \frac{\partial v(f_{\text{ch}} + f_{\text{el}})}{\partial \phi} + \Delta t \frac{L}{v} v K \nabla^2 \phi + \int_t^{t+\Delta t} \theta dt', \end{aligned} \quad (8A.11)$$

が成立することから、

$$L^* = \frac{L}{v} \quad [1 / \text{J} \cdot \Delta t], \quad (8A.12)$$

となる。しかし、2次元シミュレーションにおいては体積 v は不定であるので、緩和定数 L^* の大きさ、つまり、ランダム力の強さ $2L^* kT$ に関する定量的な評価には任意性がある。定量的なランダム力の値を用いて議論をするためには、3次元でのシミュレーションを行う必要がある。

2次元系において仮想的な粗視化体積を考え、 $L = 10^{-10} [\text{m}^3 / \text{J} \cdot \Delta t]$ の速度定数に対応する暫定的なランダム力の推定を行う。式(8A.11)におけるランダムな力積 $\int_t^{t+\Delta t} dt' \theta(\mathbf{r}, t')$ は、平均が0であるGauss分布に従うとし、その偏差は、

$$\sigma_\theta = \sqrt{2L^* kT \Delta t}, \quad (8A.13)$$

で与えられる。したがって、例えば、 $T = 823 [\text{K}]$ 、 $\Delta t = 1$ の場合、Gaussianランダムノイズの偏差は、 $v = 1 [\text{nm}^3]$ の場合、 $\sigma_\theta = \sqrt{2L^* kT \Delta t} \approx 0.0477$ であり、 $v = 0.5^3 [\text{nm}^3]$ の場合は、 $\sigma_\theta = \sqrt{2L^* kT \Delta t} \approx 0.135$ であり、このシミュレーションに用いた値 (0.02程度) より大きい。逆に、ランダムノイズの偏差を0.02にするためには、粗視化体積を $v \approx 5.64 [\text{nm}^3]$ にすればよい。これは、2次元系の粗視化 (分割された領域の) 面積が $s = 0.5^2 [\text{nm}^2]$ の場合、奥行きが $22.7 [\text{nm}]$ であることに相当する。

第9章 総括

本論文は、固体の相変態に及ぼす外場の影響を、組織学的あるいは速度論的な観点から明らかにすることを目的として、FePd合金の規則化過程に対する外部応力ならびに外部磁場の効果を、実験的および理論的に研究した成果をまとめたものであり、各章の内容は以下の通りである。

第1章では、外場下相変態に関するこれまでの研究を概観するとともに、相変態に及ぼす弾性効果および規則-不規則変態に関する基礎的事項を要約し、本研究の動機および目的を述べた。

第2章では、立方晶から正方晶へ変態する合金系で観察されるツイードパターン (Tweed pattern) と呼ばれる特徴的な微細組織の成因を論じた。マイクロメカニクス的手法により、3種類のバリエーションの粒子の相対配置の安定性を調べ、弾性的相互作用が成因であることを示した。また、FePd合金単結晶の弾性率を測定し、その数値を用いて、応力付加の下での単一バリエーション構造の形成に要する外部圧縮応力をおよそ800MPaと推定した。

第3章では、応力下における相変態の実験を行い、3種類のバリエーションの生成量比をX線回折法により測定し、理論的に推定した値よりはるかに小さい圧縮応力 (10-100MPa) で顕著な応力効果を見いだしたことを述べた。さらに、応力効果は、転移温度近傍で規則化が進行する場合に顕著であること、および相変態の初期段階に応力効果は顕著であることを述べた。

第4章では、電気抵抗測定により圧縮応力が規則化挙動に及ぼす影響を調べた実験の結果を述べた。40MPaの応力下では相転移温度はほとんど変化しないが、この応力下で単一バリエーション構造が形成される場合の規則化は著しく促進されることを見出した。

第5章では、強磁場下での規則化実験の結果を述べた。核生成・成長型の相変態が起こる温度領域において熱処理を行った場合には、磁場方向に容易磁化軸をもつ単一バリエーション構造が形成されることを見出し、非接触状態で組織制御を行ない得る手法としての可能性を示唆した。

また、応力・磁場のいずれの場合においても、外場による配向型の組織は、比較的高温で熱処理した場合、すなわち、核形成・成長型で組織形成が進む場合に顕著であり、より低温で処理した場合、すなわち、スピノーダル規則化 (空間的に均一な規則化) が進行する際にはそれほど顕著ではないことを指摘し、速度論的視点からの考察の重要性を指摘した。

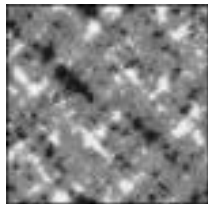
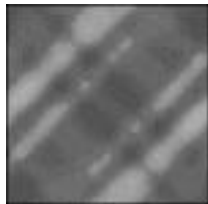
第6章では、モンテカルロ法および熱力学的積分を用いて、fcc / L1₀ 相変態の自由エネルギー計算を行った結果を述べた。また外場下に存在する系についても、この方法を拡張して適用した。核生成速度比の計算に必要な相変態に伴う化学的自由エネルギー変化を数値計算により求め、さらに、スピノーダル規則化温度の推定法を示し、応力下での相転移温度の計算を行った。

第7章では、第6章で求めた自由エネルギーを用いて、配向バリエーションと他のバリエーションの核生成速度比の計算を行ない、その比が非常に大きくなることを述べた。応力・磁場効果の結果を総合し、外場効果の顕著な発現条件を提示した。さらに、第2章で考察した弾性効果を踏まえ、単一バリエーション構造の形成メカニズムを論じた。

第8章では、第7章において論じたメカニズムを検証するため、時間依存Ginzburg-Landau理論にもとづいて、外部応力場下における組織形成シミュレーションを行った結果を述べた。応力下で相変態が開始し、ある程度進行した段階では、一種類のバリエーションが優勢となるが、このとき未変態の母相中には外力と同じ性質の内部応力場が形成され、同一バリエーションの生成をさらに促進するという、ある種の協力現象が働くと結論した。実験結果を非常によく再現したこれらのシミュレーション結果は、第7章で議論した単一バリエーション構造の形成メカニズムの妥当性を示した。

FePd合金の相変態に及ぼす外場効果について要約したものをTable 9-I に示す。主な成果は、「外場効果の発現条件を見出したこと」ならびに「外場下における組織形成メカニズムの解明」である。これらは、種々の系において外場を利用して相変態を制御する上での有用な基礎的知見である。本研究で示されたように、外場を印加することによって、通常は観察されない相変態現象に遭遇することができる。新たな現象そのものが興味深いものであるし、このような研究の蓄積により、外場下相変態で形成される材料組織の形態を予測することも可能となるであろう。外場下における組織形成原理のより深い理解のために、今後の多くの研究が期待される。

Table 9-I Summary of effects of external fields on ordering of FePd alloy.

Temperature	Stress effect	Magnetic field effect	Typical morphology & Transformation mode	
Transition temperature 923K				
873K	Degree of orientation 100%	<i>Not observed</i>		Nucleation and growth process
843K	100%			
793K	100%			
Spinodal ordering temperature 740K (MC)-790K (CVM)				
Curie temperature 763K				
723K	Ageing for 1h Less than 50%	Ageing for 1, 2h About 50%		Spinodal ordering process
673K	Ageing for 1h About 50%			

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多くの有意義な御助言および多岐にわたる適切な御指導を賜りました京都大学工学研究科教授 小岩昌宏先生に心から感謝の意を表し厚く御礼申し上げます。また、本論文をとりまとめるに際し、貴重な御教示を賜りました同大学工学研究科教授 長村光造先生、志賀正幸先生に厚く御礼を申し上げます。

大学4回生から大学院博士課程3年生の計6年間にわたり直接御指導して下さりました同大学工学研究科助手 田中克志先生に心から深く御礼を申し上げます。先生には、実験・理論計算などの研究手法から研究者としての立場・観点など様々なことを教えて頂きました。そして、本研究の進行を最後まで見守って頂き、その都度、適切な御指導をして下さりました。筆舌に尽くしがたい感謝の気持ちをここに記します。

本研究に興味をお持ち頂き、常日頃から有益な御意見・御教示をして下さりました同大学工学研究科助教授 沼倉宏先生に深く感謝の意を表します。X線解析における困難の際に、親切に御指導して下さいました同大学工学研究科助教授 松原英一郎先生(現 東北大学金属材料研究所教授)に厚く御礼申し上げます。

強磁場中焼鈍装置を使用させて下りました東北大学 金属材料研究所 強磁場超電導センター助教授 渡辺和雄先生、そして試料作製・圧縮時効の際にアーク溶解炉・高温圧縮試験機を使用させて下りました京都大学工学研究科教授 山口正治先生、助教授 乾晴行先生、助手 伊藤和博先生に深く感謝の意を表します。4軸X線回折装置を使用させて下さり、また操作法を御指導して下さいました奈良女子大学理学研究科教授 松尾欣枝先生、助手 山本一樹先生(現 助教授)に心から御礼申し上げます。モンテカルロ・シミュレーションおよび組織形成シミュレーションの際に非常に有用な御助言・御指導を賜りました北海道大学工学研究科教授 毛利哲雄先生、九州大学工学研究科教授 松村晶先生および京都大学大学院理学研究科 山崎義弘博士(現 広島大学 学術振興会特別研究員)、名古屋工業大学工学研究科助手 小山敏幸先生に深く感謝すると共に心から御礼申し上げます。

博士課程を共に過ごした京都大学大学院工学研究科 小岩研究室 池田輝之先輩(現 大阪大学 産業科学研究所 助手)に心から感謝いたします。先輩の研究に対する関心の持ち方・姿勢・熱意そして徹夜でかわした議論など全てのことが、私に良い刺激を与えて下さりました。本当に貴重な時間を過ごすことができました。同大学院工学研究科を修了されてからも幾度となく研究室に訪れて激励・応援して下さいました岡本和孝氏(現 日立製作所)に心から感謝いたします。また、同一の対象に関心を持って研究を遂行した同研究室の小野目寛久氏(現 トヨタ自動車)、中本稔氏(現 住友電気工業)、天野雅之氏、三好健宏氏(現 東京大学大学院)、森岡一裕氏、そして異なる研究でありながらも熱心に議論をかわした岡崎真也氏、西澤吉彦氏、野瀬嘉太郎氏をはじめとする小岩研究室の諸兄に厚く御礼申し上げます。また、研究に関連した話をする機会を多くもった同大学院工学研究科 長村研究室の宇治原徹氏(現 東北大学 金属材料研究所 助手)、山本哲也氏(現 川崎製鉄)、田中一郎氏(現 住友金属)に深く感謝の意を表します。宇治原先輩の興味深い研究は、本研究にも非常に強い影響を与えて下さりました。

本論文の執筆にあたり、温かい支え・励まし・勇気を与えてくれた妻 市坪綾子(旧姓 吉岡)および吉岡家御両親に心から感謝の意を表します。最後に、本研究の遂行および本論文の執筆は、両親の無言の支援なしに完成することはありませんでした。本当に長い学生生活を精神面・金銭面ともに支えてくれた両親に心から深く御礼申し上げます。

参考文献

参考文献に関して

文献はファミリーネームのアルファベット順に掲載してある。また、欧文誌の場合には英語、日本語の雑誌または日本語の書籍の場合は日本語で記してある。日本金属学会誌は欧文誌の範疇にする。

欧文誌

- Ackermann, H., Crusius, S., and Inden, G., *Acta Metall.* **34**, 2311 (1986).
- Belli, Y., and Mishra, RAJA K., *Mater. Sci. Eng.* **47**, 69 (1981).
- Binder, K., *Phys. Rev. Lett.* **45**, 811 (1980).
- Cahn, J. W., *Acta Metall.* **32**, 1925 (1964).
- Cahn, J. W., *J. Appl. Phys.*, **34**, 3581 (1963).
- Cheng, L. Q., Wang, Y., and Khachaturyan, A. G., *Philos. Mag. Lett.* **65**, 15 (1992).
- Cheong, B., and Laughlin, D. E., *Scripta Metall. Mater.*, **29**, 829 (1993).
- Connolly, J. W. D., and Williams, A. R., *Phys. Rev. B* **27**, 5169 (1983).
- de Fontaine, D., *Soli. Stat. Phys.* **34**, 73 (1979).
- de Fontaine, D., *Acta Metall.* **23**, 553 (1975).
- Flinn, P. A., and McManus, G. M., *Phys. Rev.* **124**, 54 (1961).
- Demarest Jr., H. H., *J. Acous. Soc. of Amer.*, **49**, 768 (1971).
- Eshelby, J. D., *Proc. R. Soc. A* **241**, 376 (1957).
- Eto, T., Sato, A., and Mori, T., *Acta Metall.*, **26**, 499 (1978).
- Gunton, J. D., San Miguel, M., and Sahni, P. S., *Phase Transitions and Critical Phenomena*, 1983, edited by C. Domb and Lebowitz, J. L., Academic Press, p. 267.
- Guschin, G. M., and Berseneva, F. N., *Phys. Met. Metall.*, **63**, 83-92 (1987).
- Gayda, J., and Srolovitz, D. J., *Acta Metall.* **37**, 641 (1989).
- Hirabayashi, M., and Weissmann, S., *Acta Metall.* **10**, 25 (1962).
- Ichitsubo, T., Tanaka, K., Numakura, H., and Koiwa, M., *Phys. Rev. B* **60**, 9198 (1999).
- Ivanov, O. A., Solina, L. V., Demshina, V. A., and Magat, L. M., *Phys. Met. Metall.* **35**, 81 (1973).
- Iwama, Y., and Takeuchi, M., *Trans. JIM* **15**, 371 (1974).
- Kajitani, T., and Cook, H. E., *Acta Metall.* **26**, 1371 (1978).

- Kakeshita, T., Shimizu, K., Funada, S., and Date, M., *Acta Metall.* **33**, 1381 (1985).
- Kakeshita, T., Saburi, T., Kindo, K., and Endo, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 7083 (1997).
- Khachaturyan, A. G., *Theory of Structural Transformation in Solids* (Wiley, New York, 1983).
- Kikuchi, R., *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
- Kikuchi, R., and Sato, H., *Acta Metall.* **22**, 1099 (1974).
- Kinoshita, N., and Mura, T., *Physica status solidi* **25**, 759 (1971).
- Klemmer, T., Hoydick, D., Okumura, H., Zhang, B., and Soffa, W. A., *Scripta Metall. Mat.* **33**, 1793 (1995).
- Krivoglaz, M. A., and Sadovskiy, V. D., *Phys. Met. Metall.*, **4**, 23 (1964).
- Laberge, C. A., Fratzl, P., and Lebowitz, J. L., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4448 (1995).
- Masahashi, N., Matsuo, M., and Watanabe, K., *J. Mater. Res.* **13**, 457 (1998).
- Matsui, M., and Adachi, K., *Physica B* **161**, 53 (1989).
- Miyazaki, T., and Doi, M., *Mater. Sci. Eng.* **A10**, 175 (1989).
- Miyazaki, T., and Koyama, T., in *Proceedings of Mathematics of Microstructure Evolution*, 1996, edited by L. Q. Cheng, The Minerals, Metals & Materials Society, p. 111.
- Mohri, T., Sanchez, J. M., and de Fontaine, D., *Acta Metall.* **33**, 1171 (1985).
- Mohri, T., Terakura, K., Takizawa, S., and Sanchez, J. M., *Acta Metall. Mater.* **39**, 493 (1991).
- Mori, T., and Horie, M., *J. Jpn. Inst. Metals* **39**, 581 (1974). (日本金属学会誌)
- Mura, T., and Cheng, P. C., *J. Appl. Mech.*, **44**, 591 (1977).
- Muto, S., Ohshima, R., and Fujita, F. E., *Scripta Metall.*, **21**, 465 (1987).
- Muto, S., Oshima, R., and Fujita, F. E., *Acta Metall. Mater.* **38**, 685 (1990) a.
- Muto, S., Takeda, S., and Oshima, R., *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2066 (1990) b.
- Nishimori, H., and Onuki, A., *J. Phys. Soc. Japan* **60**, 1208 (1991).
- Ohno, I., *J. Phys. Earth*, **24**, 355 (1976).
- Ohsima, R., and Tokoro, H., *J. Jpn. Inst. Metals* **62**, 317 (1998).
- Oshima, R., Yamashita, M., Matsumoto, K., and Hiraga, K., in *Proceedings of Solid-Solid Phase Transformations*, 1994, edited by W. C. Johnson, J. M. Howe, D. E. Laughlin and W. A. Soffa, The Minerals, Metals & Materials Society, p. 407.
- Partel, J. R., and Cohen, M., *Acta Metall.* **1**, 531 (1953).
- Polgreen, T. L., *Phys. Rev. B* **29**, 1468 (1984).
- Richards, M., and Cahn, J. W., *Acta Metall.* **19**, 1263 (1971).

- Roberts, B. W., *Acta Metall.* **2**, 597 (1954).
- Sasaki, S., *X-ray Absorption Coefficients of the Elements (Li to Bi, U)*, KEK Report, 90-16, 1-143 (1990).
- Sato, A., Mori, T., and Tanaka, Y., *Acta Metall.* **27**, 131 (1978).
- Sadovskiy, V. D., Smirnov, L. V., Fokina, Ye. A., Malinen, P. A., and Sorokin, I. P., *Phys. Met. Metall.*, **5**, 144 (1967).
- Sauthoff, G., *Acta Metall.* **29**, 637 (1980).
- Shimizu, S., and Hashimoto, E., *J. Appl. Phys.*, **39**, 2369 (1968).
- Shimizu, S., and Hashimoto, E., *J. Jpn. Inst. Metals* **35**, 902 (1971). (日本金属学会誌)
- Shimizu, S., and Horiuchi, S., *Metall. Trans.*, **1**, 330 (1970).
- Sugiyama, M., Oshima, R., and Fujita, F.E, *Trans. Japan Inst. Metals* **27**, 719 (1986).
- Takezawa, T., and Yokoyama, T., *J. Jpn. Inst. Metals* **45**, 1112 (1974). (日本金属学会誌)
- Takezawa, T., and Yokoyama, T., *J. Jpn. Inst. Metals* **51**, 285 (1987). (日本金属学会誌)
- Tammann, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **107**, 1 (1919).
- Tanaka, K., Yasuda, H., and Koiwa, M., in *Proceedings of The First Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-1)*, 1992, edited by Changxu Shi et al., The Minerals, Metals & Materials Society, p. 491.
- Tanaka, Y., Sato, A., and Mori, T., *Acta Metall.* **26**, 529 (1977).
- Tanaka, Y., Udoh, K., Hisatsune, K., and Yasuda, K., *Mater. Trans. JIM.* **39**, 87 (1998).
- Tannar, L. E., *Phys. Status Solidi* **30**, 685 (1968).
- Tien, J. K., and Copley, M., *Metallurgical Transactions* **2**, 215 (1971).
- Ullakko, K., Huang, J. K., Kokorin, V. V., and Handley, R. C. O, *Scripta Metall.*, **36**, 1133 (1997).
- Watanabe, K., Awaji, S., Sakuraba, J., Watazawa, K., Hasebe, T., Jikihara, K., Yamada, Y., and Ishihara, M., *Cryogenics* **36**, 1019 (1996).
- Watanabe, M., and Homma, M., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1148 (1998).
- Watanabe, T., Suzuki, Y., Tanii, S., and Oikawa, H., *Phil. Mag. Lett.* **62**, 9 (1990).
- Yamazaki, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 2970 (1998).
- Yasuda, H., and Koiwa, M., *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 723 (1991).
- Yermakov, A. Ye., and Maykov, V. V., *Phys. Met. Metall.* **69**, 198 (1990).
- Zhang, B., Lelovic, M., and Soffar, W. A., *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 1577 (1991).
- Zhang, B., and Soffa, W. A., *Phys. Stat. Sol. (a)* **131**, 707 (1992).

日本語の雑誌および書籍

岩間義郎, 日本金属学会会報 **12**, 289 (1973).

菊池良一, 毛利哲雄, クラスター変分法, 森北出版 (1997).

鈴木増雄, 統計力学, 岩波書店 (1994).

近角 聡信, 強磁性体の物理, 裳華房 (1984).

土井正男, 小貫明, 高分子物理・相転移ダイナミクス, 岩波書店 (1992).

土屋浩一, 大橋明, 梅本実, 大塚秀幸, 和田仁, 日本鉄鋼協会講演論文集 CAMP-ISIJ Vol. 12 (1999), p. 603.

中本稔, 修士学位論文, 京都大学大学院工学研究科 (1999).

村 外志夫, 森 勉, マイクロメカニクス, 培風館 (1976) .

毛利哲雄, まてりあ **33**, 1416 (1994).

ランダウ・リフシッツ, 統計物理学, 岩波書店 (1980).

著者の発表論文リスト

本論文に関連する投稿論文

(1) **Effect of applied stress on fcc-L1₀ transformation of FePd single crystal**

Material Transactions, JIM **39**, 24 (1998).

(2) **Effect of external fields on ordering of equiatomic FePd**

Proceedings of the Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-3), 12-16 July 1998, Honolulu, p. 1369.

(3) **Configurational free energy in order-disorder transition by Monte Carlo method and calculation for system under external fields**

Physical Review B **60**, 9198 (1999).

(4) **Effect of applied stress on ordering of FePd**

Proceedings of Solid-Solid Phase Transformations '99, 24-28 May 1999, p. 385.

(5) **Formation of preferentially oriented structure of ordered FePd under external stress**

Proceedings of Solid-Solid Phase Transformations '99, 24-28 May 1999, p. 389.

(6) **Effect of magnetic field on ordering of FePd**

Trans. MRS-J, 2000, in press.

(7) **Kinetics of cubic to tetragonal transformation under external field by the TDGL approach:**

Cooperative elastic interaction

To be submitted to Physical Review B.

(8) **Effect of magnetic field on ordering of FePd**

To be submitted to Material Transactions, JIM.



その他の投稿論文

(9) **Single-Crystal elastic constants of γ -TiAl**

Philosophical Magazine Letters **73**, 71-78 (1996).

(10) **Evaluation of elastic strain energy associated with the formation of hydride precipitates in LaNi₅**

Intermetallics, 1999, in press.

国際会議発表

The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-3).

International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3).